Rok I. wrzesień 1937 Nr 9.

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ Związku Inżynierów Chemików R. P.

Inż. STEFAN DAŻWAŃSKI
Lwów.

Gaz ziemny jako źródło energetyczne i surowcowe

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na otwarciu I-go Zjazdu Inżynierów Chemików w Warszawie).

1. Obecny stan produkcji gazu ziemnego oraz linie rozprowadzające.

Wydobycie gazu ziemnego w Polsce systematycznie wzrasta. Daty statystyczne za ostatnie 5 lat podają następujące liczby ze wszystkich 3 okręgów górniczych łącznie:

r. 1932	436 930 000 m^3
„ 1933	462 211 000 „
„ 1934	468 954 000 „
„ 1935	485 409 000 „
„ 1936	483 304 000 „

W ostatnim roku nastąpiło lekkie załamanie, które ma jednak raczej znaczenie chwilowe, związane z położeniem gospodarczym odbiorców.

Ważniejszymi natomiast od wydobycia są nawiercone już rezerwy, gotowe w każdej chwili do odebrania na wypadek powiększenia zapotrzebowania. Dzisiejsze możliwości produkcyjne wielokrotnie przewyższają każdoczesne ilości wydobywanych gazów. W miarę wzrostu zapotrzebowania gazu ziemnego ilość tych rezerw wzrasta, gdyż popyt na gaz wzmaga tempo wierceń zarówno eksploatacyjnych, jakoteż poszukiwawczych.

Do r. 1924, tj. do czasu, kiedy „Gazolina" nawierciła pierwszy produkcyjny szyb w gm. Daszawa, produkcja gazu ziemnego stanowiła uboczną produkcję przy wydobywaniu ropy naftowej. Gazy te zawierały prócz metanu szereg węglowodorów cięższych, które stosunkowo łatwo ulegały skraplaniu, w związku z tym utarło się określenie tych gazów jako gazów mokrych.

Otrzymywano je na terenach karpackich z układów geologicznych starszych, a więc oligocenu, eocenu i kredy. Gazy nawiercone w Daszawie należą do terenów przedgórskich, pochodzą z układu geologicznego młodszego tzw. miocenu.

Początkowe analizy gazów mioceńskich nie wykazywały zawartości cięższych węglowodorów i prócz drobnych zanieczyszczeń reszta była czystym metanem. Określono je więc jako gazy suche, ponieważ nie zawierały żadnych składników, które drogą odpowiednich technicznych zabiegów dałyby się skraplać.

W miarę jednak eksploatowania tych złóż przedgórskich, a następnie po nawierceniu w innych miejscowościach pasa przedgórskiego, analizy za ostatnie lata wykazały obecność węglowodorów cięższych w różnym stopniu, przy czym wykazano, że w miarę dłuższego eksploatowania szybów daszawskich zawartość węglowodorów cięższych od metanu w gazie wzrasta.

Analizy gazów ziemnych z terenów przedgórskich przeprowadzone na aparacie Podbielniaka w r. 1936 wykazują następujący skład procentowy poszczególnych grup:

szyb	metanu	etanu	wyższych grup
w Zdżarach	88%	4%	8%
„ Oparach	88%	8%	4%
„ Baliczach	77%	13%	10%
„ Wierzbowcu	68%	18%	14%

Powyższe dane wskazują, że podział gazu na tzw. mokry i suchy jest nieistotny i winien być uznany za przeżytek, który opiera się na mniemaniu, jakoby gazy przedgórskie nie były pochodzenia bitumicznego. Ostatnio utrwala się przypuszczenie, że należy na przedgórzu spodziewać się również i złóż ropnych.

Do najbogatszych terenów gazowych należy jak dotychczas, bezwarunkowo Daszawa wraz z gminami sąsiednimi w kierunku płd.-wschodnim i płn.-zachodnim. W kierunku zachodnim od Daszawy nawiercone zostały gazy w Baliczach przez „Gazolinę", w Kałuszu przez S. A. Eksploatacji Soli Potasowych, w Wierzbowcu pod Kosowem przez f. „Pionier". W kierunku zachodnim w gm. Uhersko i w gm. Opary przez „Polmin". Również na przedgórzu w okolicach Tarnowa „Polmin" odkrył w Zdżarach b. silne ślady gazów.

Dzisiaj w tych okolicach prowadzone są zarówno szczegółowe badania geologiczne jak i wiercenia poszukiwawcze przez firmy „Polmin" i „Gazolina".

Jeżeli chodzi o źródła produkcji gazu ziemnego w Karpatach, to dzisiaj najpoważniejsze źródło stanowi t. zw. siodło potockie, na którym znajdują się dawne kopalnie gazu ziemnego w Męcince i Jaszczwi, a ostatnio odkrył „Polmin" bogate złoża na zachodnim skrzydle fałdu w gm. Roztoki, Glinniczek i in.

Poważnym jeszcze źródłem eksploatacji gazu ziemnego jest w dalszym ciągu Borysław, którego gazy odznaczają się zawartością znacznych ilości wyższych homologów metanu, które jeszcze dzisiaj dają największą produkcję benzyn lekkich tzw. gazoliny. Bogate źródło posiadamy również w Bitkowie, dotychczas b. słabo eksploatowane, ale posiadające znaczne widoki na przyszłość. Wydobycie gazu ziemnego w Bitkowie w roku 1925 wynosiło zwyż 100 milionów m^3.

Ciekawe również źródło gazu ziemnego odkryte zostało przez f. „Galicja" w gm. Strachocina, gdzie są na razie dowiercone 2 szyby produkcyje i w sąsiedniej gm. Górki 1 szyb gazowo-ropny. Prócz tych poważniejszych źródeł gazu ziemnego wydobywane są znaczne ilości gazów na przeważnej większości kopalń ropy naftowej w całych Karpatach. Gazy wydobywane na tych kopalniach jak również gazy borysławskie zużywane są w całości na potrzeby kopalnictwa naftowego, a Borysław już od szeregu lat otrzymuje dodatkowe ilości gazu z Daszawy.

Kopalnie w Daszawie, Roztokach i Strachocinie zaopatrują w gaz rurociągi dalekosiężne, a więc z Daszawy prowadzi ciąg do Lwowa, Chodorowa, Morszyna, Drohobycza i Borysławia, do Stebnika i Oziminy.

Roztoki wraz z innymi gminami fałdu potockiego zaopatrują w gaz ziemny gazociągi do miejscowości położonych na pasie od Iwonicza do Gorlic, oraz gazociąg przez Pilzno do Tarnowa i Mościc.

Ze Strachociny i Górek prowadzi się gaz gazociągiem do Sanoka.

Gaz ten służy głównie do opału w osiedlach oraz zakładach przemysłowych, częściowo zaś na przeróbkę chemiczną w Mościcach.

2. Przypuszczalny rozwój prac poszukiwawczych i rzut programowy rozszerzenia gazyfikacji.

Jak już wspomniałem poprzednio czynione są coraz żywsze poszukiwania nowych źródeł gazu ziemnego. Główne natężenie poszukiwań tych skierowane jest na tereny przedgórskie, a więc idąc od granicy rumuńskiej zaraz na brzegu koło Kosowa prowadzone są wiercenia przez S. A. „Pionier". Wiercenia te już w roku zeszłym trafiły na niewielkiej głębokości na znaczniejsze ilości gazów ziemnych. Poszukiwania S. A. „Tesp" w Kałuszu osiągnęły wynik b. dodatni, gdyż produkcja pierwszego szybu pozwala na całkowite zaopatrzenie w opał gazowy wszystkich zakładów przemysłowych w Kałuszu.

Podobne wyniki osiągnęła „Gazolina" w Baliczach.

Wiercenia „Polminu" w Uhersku i Oparach na północny zachód od Daszawy wykazują bogate piaskowce gazowe.

Wspomniałem już poprzednio o wierceniach poszukiwawczych „Polminu" i „Gazoliny" na przedgórzu w obrębie wideł Sanu i Wisły, a więc na bardzo rozległych terenach. Gdyby te ostatnio wymienione poszukiwania osiągnęły pomyślny wynik i gdyby okazało się, że na tych terenach posiadamy złoża analogiczne do złóż na przedgórzu wschodnim, wówczas poza wykonywanym obecnie gazociągiem do centralnego okręgu przemysłowego, należałoby pomyśleć o gazyfikacji południowej części województwa warszawskiego łącznie z Warszawą, a również i zachodniej części województwa lubelskiego, którędy przez Lublin mogłoby nastąpić zamknięcie koła, przez połączenie drogą na Puławy z gazociągiem radomskim.

Gdyby natomiast wyniki poszukiwań w trójkącie Tarnowa, Rozwadowa i Jarosławia opóźniały się poza określony termin, wówczas powstanie konieczność przyspieszenia doprowadzenia do okręgu centralnego gazu z Daszawy w kierunku przez Jarosław na Kolbuszową.

Możliwość rozwinięcia takiego planu, zwłaszcza w alternatywie pierwszej, a ewentualnie w połączeniu z drugą, posunęłoby gazyfikację znacznie naprzód, a jednocześnie wzmogłoby poważnie zabezpieczenie dostaw.

Zapotrzebowanie gazu w centralnym okręgu przemysłowym jest olbrzymie i będzie wzrastać.

Na razie jednak przewiduje się dostawy szczytowe na maksymalnie 500—500 m^3/min a średnio nie wyżej jak 150—200 mil. m^3 gazu rocznie, nie licząc Mościc i Niedomic.

Niezależnie od centralnego okręgu wraz z częścią województwa warszawskiego i lubelskiego istnieją już dzisiaj poważne możliwości planowania na południowo-wschodniej części Polski t. j. województw tarnopolskiego i stanisławowskiego, częściowo wołyńskiego.

Gazyfikacja tych terenów opierałaby się w dalszym ciągu na kopule gazowej daszawskiej, na dalszej części przedgórza na wschód od Daszawy (Balicze, Wierzbowiec) oraz na tzw. łusce gazowej

bitkowskiej, o której wspomniałem na początku referatu.

Poza Tarnopolem, objąć należałoby Łuck, Kowel i Włodzimierz jeżeli chodzi o kierunek północny od Daszawy.

Natomiast dla Wierzbowca i Bitkowa pozostałby płd-wschodni teren wraz ze Stanisławowem oraz wszystkimi miejscowościami klimatycznymi.

3. Geografia gospodarcza źródeł produkcyjnych obecnych i przypuszczalnych.

Jak widać z rozkładu terenów obfitujących w gazy ziemne, położenie geograficzne jest b. szczęśliwe. Tereny te ciągną się wzdłuż południowego brzegu Państwa od samego wschodu prawie na zachód, gdyż pas zalegania miocenu, jak widać z mapy geologicznej Dra K. Tołwińskiego, wydanej przez Karpacki Instytut Geologiczny Naftowy okrąża góry karpackie i ciągnie się od Rumunii aż po zachodnie granice Polski.

Znajduje się przeto w strefie pod względem obronnym najlepiej umieszczonej, a ponieważ nie koncentruje się na terenie szczupłym, przeto i pod względem gospodarczym wypełnia braki energetyczne, jakie odczuwają wschodnie części Państwa.

Zrealizowanie więc programu właściwego rozprowadzenia sieci gazociągów, w oparciu o bogate źródła gazu ziemnego, przy jednoczesnym zastosowaniu jednolitej taryfikacji, może stworzyć podstawy dla szerokiego rozwoju gospodarczego.

Jeżeli gazyfikacją mają być objęte obszary większe, a więc i dalej położone od źródeł produkcyjnych naturalnego gazu ziemnego, to koszt tłoczenia musi być ustabilizowany na jednakowej wysokości, przy czym zyski na tłoczeniu, osiągane na obszarach bliżej położonych, kryć muszą niedobory na kosztach tłoczenia do obszarów odleglejszych.

Dotychczas nieomal wyłączne źródło energii dla Polski stanowił węgiel kamienny. Jednak złoża tego bogactwa naturalnego położone są bardzo nieszczęśliwie, gdyż rozwiezienie węgla po kraju i na eksport w dzisiejszym stanie środków komunikacyjnych przedstawia zbyt wielkie trudności. Również i pod względem strategicznym położenie złóż węglowych wygląda gorzej niż niekorzystnie.

Stworzenie jednakowych cen gazu, jako źródła energetycznego pomoże rozszerzyć bardzo daleko rozplanowanie zakładów przemysłowych, wytwórczych i przetwórczych.

4. Znaczenie gazu ziemnego jako źródła energetycznego i surowcowego.

Dotychczas gaz ziemny jako surowiec chemiczny prawie żadnej roli nie odgrywa. Wpływa na to charakter chemiczny metanu, który stanowi nieomal wyłączny składnik gazów ziemnych. Metody służące do rozkładu metanu są jeszcze zbyt kosztowne, a w związku z tym nastręczają duże trudności w kierunku otrzymywania produktów opartych na syntezie węgla i wodoru. Również i metody służące do zastępowania wodorów metanowych nie zostały rozpracowane w tym stopniu, żeby tą drogą można było otrzymywać w opłacający się sposób szereg produktów zastępczych. Nie będę się, dłużej na tym zatrzymywał gdyż tematy te bardziej szczegółowo ujmują inne referaty zgłoszone na zjazd.

Należy jednak przypuszczać, że tempo prac w kierunku usprawnienia wspomnianych metod pozwoli oczekiwać szybkiego osiągnięcia wyników pozytywnych, a wówczas gazy ziemne w Polsce jako surowiec chemiczny nabiorą wielkiego znaczenia obronnego, właśnie dzięki szczęśliwemu rozmieszczeniu geograficznemu źródeł produkcyjnych.

Już dzisiaj gaz ziemny stanowi cenny środek napędowy dla celów motorycznych. Używanie gazu ziemnego dla popędu aut nastręcza pewne trudności, które wobec istnienia w Polsce nadmiaru płynnych środków napędowych w czasie pokojowym, uniemożliwiają zastosowanie gazu ziemnego jako środka zastępczego zamiast benzyny, wzgl. olejów pędnych.

Nie mówię w danym wypadku o teoretycznej możliwości popędu motorów samochodowych gazem ziemnym, lecz o całkowitej organizacji umożliwiającej zastępowanie płynnych środków napędowych, a więc sprawa właściwego spalania, zbiorników samochodowych, stacji załadowawczych itp.

Natomiast na wypadek wojny przy rozgałęzionej sieci gazociągów korzystanie z gazu ziemnego jako środka napędowego dla pojazdów mechanicznych byłoby już dzisiaj całkowicie możliwe.

Pozwoliłoby to na znaczne zwiększenie rezerw środków napędowych na wypadek wojny.

Z powyższego widzimy, że gazy ziemne nabierają coraz większego znaczenia i wartości przede wszystkim jako pierwszorzędne źródło energetyczne.

Natomiast, jako surowiec chemiczny stanowią wielki potencjał, który pod działaniem twórczych prac chemicznych i technicznych winien rozwinąć się w siłę dynamiczną pozwalającą jeżeli nie całkowicie, to przynajmniej w znacznym stopniu, usunąć braki, jakie odczuwa życie gospodarcze i sprawy obrony Państwa.

Twórcza praca pioniera polskiego doprowadziła do wspaniałego rozkwitu przemysłu naftowego. Wyłącznie polska pionierka rozwinęła dzie-

dzinę gazownictwa ziemnego w Polsce. Musimy przeto niezłomnie wierzyć, że własnymi siłami pokonamy i pozostałe trudności tak w dalszej pracy wiertniczo-poszukiwawczej, jak i w gazyfikacji — zarówno w dziedzinie procesów chemicznych, jakoteż w opracowaniu potrzebnej aparatury. I musimy wierzyć, że trudności finansowo-organizacyjne opanujemy również własnymi siłami.

INŻ. GIGIEL JERZY
Gazociągi Państwowe Polmin
Jasło.

Rozwój gazownictwa gazu ziemnego

Wstęp.

Pod nazwą gazownictwa rozumiano jeszcze do niedawna, wytwarzanie z węgla kamiennego gazu, zwanego świetlnym, jego rozprowadzanie po mieście, a więc zużycie w gospodarstwie domowym i do oświetlenia publicznego. Koksownictwo było oddzielną gałęzią przemysłu, której jedynym celem było otrzymywanie jak najlepszego i najodpowiedniejszego koksu dla pieców hutniczych.

Dopiero ostatnie 25-lecie zmieniło gruntownie te sprawy. Gazownie zaczęły starać się o wytwarzanie bardziej wartościowego koksu, oraz otrzymywanie wszystkich ubocznych produktów, koksownie zaś, na Zachodzie a zwłaszcza w Niemczech, zaczęły zwracać baczną uwagę nie tylko na koks, ale również na wytwarzany gaz, którego jakość najzupełniej odpowiadała wymaganiom gazowni. Wobec czego owe wielkie masy gazu zaczęto przesyłać na odległość, jako pełnowartościowy gaz do opału. W ten sposób, obie gałęzie przeróbki węgla idą równolegle i można bez ryzyka obie podciągnąć pod nazwę gazownictwa. U nas w Polsce, sprawa racjonalnego zużycia gazów wytwarzanych w koksowniach idzie niestety wolniej, ale miejmy nadzieję, że już niedługo dalsze marnotrawne spalanie węgla na Górnym Śląsku i okolicy, zostanie zastąpione opałem gazowym.

Rozwój techniki z jednej strony, a spryt i umiejętność wykorzystywania przez człowieka darów natury z drugiej strony sprawiły, że gazy występujące razem z ropą na Podkarpaciu, względnie w jej najbliższym sąsiedztwie, zostały użyte jako energia cieplna, do opału kotłów na kopalni. Następnie w miarę postępowania odwierceń za ropą, otrzymano coraz więcej gazu, tym samym zastosowanie jego było coraz rozleglejsze. Po odkryciu bogatych złóż czysto gazowych stała się aktualna potrzeba przenoszenia na odległość tej energii cieplnej. W ten sposób ta gałąź przemysłu naftowego weszła w orbitę gazownictwa.

Wytwarzanie gazu w gazowniach, koksowniach i na kopalniach ropnych, ujęte jako gazownictwo, odgrywa olbrzymią rolę w naszej gospodarce energetycznej, oraz w przemyśle chemicznym. Mając zaś za sobą doświadczenia ostatniej wojny tym bardziej zrozumiemy jego znaczenie dla obrony kraju.

Z paliw, jakie używamy dla osiągnięcia energii cieplnej, gaz jest najekonomiczniejszym i najwygodniejszym paliwem pod każdym względem; dlatego też postęp techniki wymaga budowania gazociągów dalekosiężnych i zużywania energii cieplnej, o ile możności, pod postacią gazu. Powinniśmy stanąć na tym stanowisku, że Polska jest za biedna, by móc spalać pod kotłami w paleniskach przemysłowych, jak i w piecach i kuchniach domowych węgiel, bez wydzielania z niego poprzednio takich cennych materiałów, potrzebnych nam do obrony Państwa, jakimi są benzol i smoła. Równocześnie zaś przyczyniamy się, szczególnie w zbiorowiskach miejskich i ośrodkach przemysłowych, do obniżania stanu zdrowotnego przez zadymianie okolicy.

Gazownictwo stało się tak ważnym czynnikiem w gospodarce narodowej, że ostatnio wszystkie państwa otoczyły specjalną opieką tę gałąź przemysłu, tym bardziej, że nastał obecnie w chemii okres syntez, w którym to okresie materiałem wyjściowym jest przeważnie gaz. Nawet jeżeli weźmiemy pod uwagę syntezę kauczuku, wychodzącą ze spirytusu, to może przyjść czas, że spirytus ten będzie wyrabiany z gazu, jako materiału niezależnego od urodzaju i długiego okresu wegetacji.

Tematem niniejszego referatu będzie przedstawienie rozwoju tylko jednego działu gazownictwa, a mianowicie działu gazu ziemnego, dziś tak bardzo aktualnego.

Okres do roku 1934.

Przemysł Naftowy na początku swego istnienia mimo posiadania gazu, nie interesował się nim, bowiem cała uwaga skierowana była na ropę. — Kroniki kopalniane notują, że na pierwsze większe ilości gazu natrafiono w r. 1891 koło Turoszówki w głęb. 240 m.; pomimo napotkane trudności, szyb przewiercono dalej, idąc do ropy. Już

w pierwszych latach dwudziestego wieku zaczęto sporadycznie zużytkowywać na kopalniach gaz do motorów gazowych i do opału kotłów. Koło roku 1908 zapoczątkowano oddzielanie ropy od gazu i ujmowanie go w rurociągi.

Zastosowanie było jednak lokalne. Dziś nie jesteśmy w stanie obliczyć ilości gazu puszczonego w powietrze, ani też spalonego wówczas pod kotłami, nie prowadzono bowiem wówczas żadnej ewidencji w Urzędzie Górniczym. Zużycie gazu jednak stale wzrastało tak, że w roku 1912 wybudowano z Borysławia do Drohobycza pierwszy gazociąg, który doprowadzał nadmiar gazu do rafinerii. W tymże samym roku Spółka Soli Potasowych „Kali“, przy wierceniu za solą potasową w Kałuszu, natrafiła na gaz, którego próbkę oddała do instytutu geologicznego Uniwersytetu Lwowskiego, celem zanalizowania. Na podstawie analizy wykazującej 95% metanu stwierdzono, że jest to gaz ziemny, a ponieważ miemano, że ukazanie się gazów wskazuje na obecność ropy w głębszych pokładach, zawiązano spółkę naftową, która przystąpiła do wierceń za ropą. W jesieni 1912 r. w otworze tym w głębokości 725 m. dowiercono silniejszych gazów, a wgłębokości 8/0 m. nadwiercono grubszą ławicę piaskową, skąd nastąpił wybuch tak wielki, że wyrzucił słup namulistej wody wypełniającej otwór, co wskazywało na to, że ciśnienie wynosiło 80 — 90 atm. W kilka tygodni po tym wybuchu, gdy gaz stale uchodził w powietrze, inż. Wieleżyński, zrobił pomiar wolnego wpływu, oznaczając go na 100 m^3/min.

W Kałuszu więc dowiercono się pierwszych większych ilości gazu, a tylko okoliczności sprawiły, że do dziś dnia nie eksploatuje się tych złóż. Spółka w Kałuszu zwróciła się do Dyrekcji Skarbu we Lwowie o pozwolenie zużytkowania gazu, uchodzącego w powietrze do opalania i oświetlania Salin Kałuskich oraz na odprowadzenie reszty gazów do Stanisławowa. Wojna przekreśliła te dążenia, a szyb z czasem zatkał się i został zlikwidowany.

Pionierem ideowym rozwoju gazownictwa był śp. inż. Szajnok. On to od r. 1910 poświęca się przemysłowi gazu ziemnego. Dla studjów nad zużyciem tych gazów jedzie on w r. 1912 do Ameryki, a po powrocie zakłada spółki gazowe, buduje parę fabryk gazoliny i pierwszy wspomniany już gazociąg z Borysławia do Drohobycza. Cały szereg spółek przemysłu gazowego zawdzięcza swe powstanie i rozwój śmiałej inicjatywie tego pioniera.

Do rozpoczęcia wojny światowej, to jest do sierpnia 1914 r. gaz ziemny znany był u nas, na ziemiach Polski, w Borysławiu, Kałuszu i w Potoku pod Krosnem.

Zużywanie jego było tylko lokalne do opału kotłów, a przesyłanie na odległość, czyli gazociąg był tylko jeden z Borysławia do Drohobycza.

Okres do XI. 1918.

Kiedy państwa centralne, potrzebując w czasie wojny światowej ropy forsowały wiercenia, odkryto dalsze tereny gazowe na Zachód od Potoka w Winnicy i Brzezówce. W końcu roku 1916 w Męcince firma J. M. Waterkeyn dowierca się w głębokości 799 m dużej ilości gazu. Ówczesne trudności opałowe spowodowane wojną światową skłoniły firmę Gwarectwo Hannowersko — Galicyjskie do budowy gazociągu o średnicy 150 mm, długości 10 klm. z kopalni Winnicy do rafinerii w Jedliczach.

Firma Waterkeyn w tym samym czasie położyła gazociąg o średnicy 180 mm, długość 10 klm. z Męcinki do rafinerii w Krośnie, w rok zaś później przedłużyła ten gazociąg z Krosna do kopalni w Krościenku o dalsze 6 klm. już o średnicy 150 mm.

W tych samych latach wojny światowej, na wschodzie zużycie gazu w kopalniach w Borysławiu i Tustanowicach do tego stopnia wzrosło, że zaraz na początku wojny inżynierowie Szajnok i Kunowski zajęli się badaniami, celem przeprowadzenia odpowiednich zmian w sposobie ekonomiczniejszego zużytkowania gazu, który miał zaradzić okazującemu się brakowi gazu dla potrzeb kopalń. — Naturalnie sieć gazociągów w zagłębiu naftowym borysławskim znacznie wzrosła, powstał nawet w Borysławiu „Zakład Gazu Ziemnego“ inż. Mariana Wieleżyńskiego, który, jako gazownia prywatna, miał za zadanie dostarczanie i instalowanie gazu dla użytku domowego. Spółka ta posiadała 7 klm gazociągu i 300 instalacji gazowych, już nie tak prymitywnie założonych, jak pierwsze używane na kopalniach.

Zakres zużycia gazu ziemnego stale wzrastał. Brak olejów w czasie wojny spowodował Ministerstwo Kolei Austro-Węgierskich do wprowadzenia w miejsce oświetlania wagonów gazem olejowym, oświetlenie gazem ziemnym. Pierwsze próby zużycia gazów ziemnych do tego celu zrobiono na Węgrzech z gazami siedmiogrodzkimi, a po dodatnim wyniku, zaczęto stosować na Węgrzech. W r. 1917 Ministerstwo Kolei we Wiedniu poczyniło te same próby z gazem z Winnicy, rezultatem czego była umowa Dyrekcji Kolejowej w Krakowie z firmą w Winnicy o dostawę gazu ziemnego do oświetlenia wagonów.

Dalszym wzrostem zużycia gazu ziemnego było zastosowanie go do celów konsumpcyjnych

i przemysłowych w miastach. Jak wyżej wspomniałem Borysław był pierwszym miastem, które otrzymało gaz ziemny do użytku publicznego. Drugim miastem, gdzie zastąpiono gaz olejowy gazem ziemnym był Drohobycz. Krosno było następnym miastem, które w czasie wojny zaprowadziło miejską sieć rurociągów do rozprowadzenia gazu ziemnego do oświetlania ulic, i opalania mieszkań, oraz do popędu fabryk. Dalszymi miastami były Jedlicze i Jasło.

Idea jak największego wykorzystania energii cieplnej z gazu ziemnego spowodowała z końcem r. 1917 zawiązanie Spółki w zagłębiu borysławskim, celem zbudowania elektrowni, opartej przede wszystkim na gazie ziemnym i na torfie.

W tym czasie, powstaje wiele nowych spółek gazowych, a dotychczasowe łączą się celem rozrostu. I tak z początkiem r. 1918 przystąpiła spółka „Zakład Gazu Ziemnego" inż. Wieleżyńskiego i Ska w Borysławiu do spółki „Gazolina".

Zauważono jednak, że do racjonalnego zużytkowania gazów ziemnych, powinna być choć w przybliżeniu ustalona ilość gazu ziemnego jaka przypadałaby do dyspozycji, dlatego też z końcem r. 1916 Urząd Górniczy w Drohobyczu polecił podawać sobie w miesięcznych raportach produkcję gazu ziemnego. Na statystyce tej jednak nie można się było opierać, gdyż sposób pomiarów nie był ustalony i różnie przeprowadzany.

W miarę wzrostu produkcji gazów i ich zużycia, stawało się koniecznością ustawowe uregulowanie tych stosunków, dla dlatego też pierwszy, bo już w lecie 1917 r. Oddział Tarnowski Polskiego Towarzystwa Politechnicznego z inicjatywy ówczesnego dyrektora gazowni tarnowskiej inż. Wowkonowicza, powziął uchwałę zwrócenia się przez Zarząd Główny we Lwowie do Wydziału Krajowego, aby zajął się tą sprawą ze względu na dobro ogólne krajowe i narodowe. Jesienią tego samego roku na zjeździe przemysłowców w Krakowie, po referacie inż. Wieleżyńskiego powzięto uchwałę zwrócenia uwagi Wydziałowi Krajowemu na potrzebę ustawowego uregulowania produkcji, transportu i zużytkowania gazu ziemnego, oraz założenia krajowej stacji doświadczalnej.

Owczesny rząd austriacki bał się jednak tę sprawę oddać w ręce samorządu na terenie Galicji, jakim był Wydział Krajowy, a nie mogąc przewidzieć, jak się ta sprawa rozwinie, zezwolił w połowie r. 1918 na utworzenie przy ówczesnym Namiestnictwie „Zakładu Badania Gazów Ziemnych w Galicji". Zakład ten początkowo miał być finansowany przez Namiestnictwo, a do zadań jego miało należeć: ustalenie sposobu pomiaru gazu, uzupełnienie statystyk gazu zebranych przez Urzędy Górnicze, przeprowadzenie rejestracji gazociągów, (wprawdzie krótkich, jednak ilość ich stale wzrastała) — oraz opracowanie projektów na dalsze racjonalne zużycie gazów ziemnych.

Wypadki listopadowe w r. 1918 przerwały normalny rozwój powstałego Zakładu, a warunki spowodowane powstaniem Zjednoczonej Polski i otwarcia się szerokich horyzontów dla powstającego polskiego przemysłu chemicznego, zmieniły zupełnie nastawienie gazownictwa gazu ziemnego.

Okres w wolnej Polsce.

W chwili powstania Państwa Polskiego gaz ziemny występował w zagłębiu borysławskim, gdzie złoża ropy i gazu ziemnego występują równorzędnie, w niektórych wypadkach napotykamy skupienie gazów bez ropy. Gaz na terenie Kałusza, o którym wspominałem nie był eksploatowany na skutek różnych komplikacji technicznych, jest jednak niezbitym dowodem istnienia tam produktywnej strefy gazowej.

Na Zachodzie ówczesnej Galicji znano tereny gazowe w zagłębiu jasielskim, na przestrzeni od Turaszówki do Sądkowej. Były tam szyby ropno - gazowe bliżej Potoku i czysto gazowe w Sądkowej.

Dalsze studia i poszukiwania geologów za ropą i gazem naprowadziły przemysł naftowy na nowe złoża gazowe. W roku 1921 „S. A. Międzymiastowe Gazociągi" odkryły w Daszawie teren gazowy, który nabrał wielkiego znaczenia przemysłowego dopiero po dowierceniu przez firmę „Gazolina" w r. 1924 szybu „Piłsudczyk" z produkcją 500 m^3/min. Od tej chwili Zagłębie Daszawskie, jako czysto gazowe rozwija się i dziś, według badań geologicznych, przedstawia zapas gazu około 20 miliardów m^3 i jest obecnie największym naszym rezerwoarem gazu ziemnego. Ponad 20 szybów produkujących daje na wolny wypływ 7.000 m^3/min. Rozciągłość pokładów daszawskich jest bardzo duża i wynosi kilkadziesiąt kilometrów, a rozciąga się ku południowemu wschodowi i północnemu zachodowi. Gaz w Kałuszu, o którym mówiłem poprzednio, jest tego dowodem, tym więcej, że pod względem geologicznym złoża te posiadają pewne analogie ze strefą daszawską. Niedawno, bo w roku 1934 w Baliczach, położonych pomiędzy Daszawą a Kałuszem F-a „Gazolina" napotkała złoża gazowe. W kierunku zaś pln. zach. od Daszawy, a to na północ od Drohobycza w Oparach F-a „Polmin" dowierciła się również pokładów gazowych.

Występowanie gazu ziemnego na przedgórzu Karpat jest charakterystyczne i odpowiada twierdzeniu geologów, że wzdłuż całych Karpat,

gazy występują we większej lub mniejszej ilości. Twierdzenie to, poza wyżej wspomnianymi terenami, są udowodnione próbnymi wierceniami; i tak w ostatnim roku wiercenia firmy „Pionier" na-



Mapka terenów gazowych w Polsce.

potkały koło Kosowa w głębokości 200 m znaczne skupienie gazów. Także i na zachodnim krańcu podgórza Karpat, twierdzenia geologów okazują się prawdziwe, ponieważ w roku 1933 F-a „Polmin" w Żdżarach (pod Tarnowem) w głębokości poniżej 200 m napotkała na gaz. W tej chwili jednak wszystkie te tereny gazowe — oprócz daszawskich, nie nadają się do eksploatowania dla celów przemysłowych. Poszukiwania muszą być dalej prowadzone.

W dziesięć lat po odkryciu złóż gazowych w Daszawie w roku 1931, dowiercono pierwszy szyb gazowy w Roztokach, na przedłużeniu siodła Męcinka—Sądkowa i otrzymano w głębokości 1.043 m olbrzymią produkcję gazu pod ciśnieniem 115 atm. Od tego czasu wywiercił „Polmin" w Roztokach 7 dalszych szybów; wszystkie one bez wyjątku dały dobre wyniki i ciśnienie ponad 100 atm. Również na Sądkowej F-a „Małopolska" otrzymała 2 szyby wysokociśnieniowe z dużą produkcją. Szyby na Sądkowej, dowiercone przed rokiem 1930 były bardzo mało, albo wcale nie wykorzystane z powodu nieumiejętnej eksploatacji. Złoża gazowe jasielskie nie występują w tak szerokich i zwartych kompleksach jak na terenach daszawskich, lecz w wązkich skupiskach tzw. siodłach. Rozległość siodła Sądkowa—Roztoki—Hankówka—Sobniów wynosi ok. 10 km i posiada obecnie 11 szybów produkcyjnych o sumarycznym wolnym wypływie 3.450 m^3/min. i wysokim ciśnieniu (ponad 100 atm). Według ostatnich obliczeń geologicznych teren Roztoki przedstawia zapas około 6 miliardów m^3 gazu.

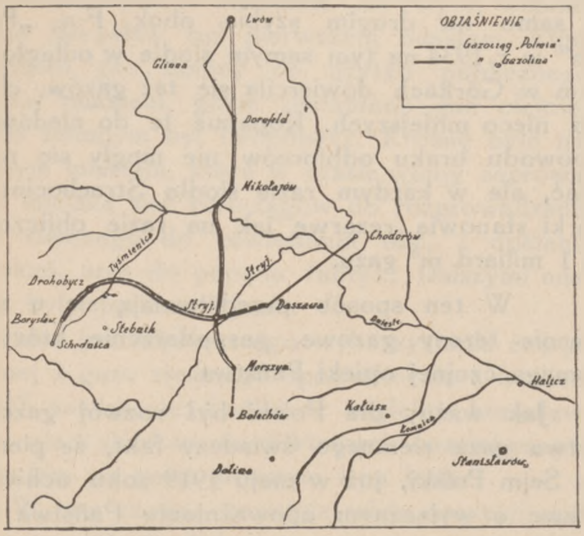
W zagłębiu jasielskim na innym siodle w r. 1937 F-a „Galicja" poszukując ropy natrafiła w Strachocinie pod Sanokiem na złoża gazowe i w głębokości 800 m otrzymała 100 m^3/min. gazu przy wolnym wypływie. W r. 1930 otrzymała to samo na drugim szybie obok F-a „Polmin" w r. 1934 na tym samym siodle w odległości 5 km w Górkach dowierciła się też gazów, chociaż nieco mniejszych. Kopalnie te do niedawna z powodu braku odbiorców nie mogły się rozwijać, ale w każdym razie siodło Strachocina—Górki stanowią rezerwę jak na razie obliczoną na 1 miliard m^3 gazu.

W ten sposób przedstawiają się u nas obecnie tereny gazowe, gospodarzenie którymi wymaga czujnej opieki Państwa.

Jak ważny dla Polski był rozwój gazownictwa gazu ziemnego świadczy fakt, że pierwszy Sejm Polski, już w maju 1919 roku uchwalił ustawę o wyłącznym upoważnieniu Państwa do zakładania rurociągów służących do przeprowadzania gazów ziemnych, regulowania produkcji i zużytkowania ich. W ciągu jednak następnych 8 lat życie wykazało potrzebę pewnych zmian, to też w drodze rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej, ustawa ta została uzupełniona w r. 1928. Niestety do dziś dnia nie ogłoszono rozporządzenia wykonawczego, ale zapewne ukaże się w najbliższym czasie, ze względu na tak znaczną rozbudowę sieci gazociągów.

Po ukazaniu się ustawy w r. 1919 Rząd utworzył instytucję pod nazwą „Zarząd Gazociągów Państwowych" z siedzibą w Jaśle. Wykupił główne gazociągi w Zagłębiu jasielskim od firmy Waterkeyn i firmy Gartenberg i Schreier, a roku 1921 przystąpił do budowy gazociągu 10″ z Niegłowic do Glinika Mariampolskiego i Gorlic. Łączna długość tych gazociągów wynosiła 60 km. W roku 1922 przedłużono gazociąg z Krosna do Iwonicza Stacji. W roku 1928 przy komercjalizowaniu przedsiębiorstwa Zarząd Gazociągów Państwowych obejmujący wówczas 66 km rurociągów przydzielony został do Polminu. Gazociągi Państwowe w r. 1933 na wiosnę zbudowały gazociąg 5″ i 4″ od stacji Iwonicz do Zdroju Iwonicz, długości 12,5 km. Było to pierwsze zdrojowisko Polskie zgazyfikowane. Tego samego roku w jesieni zbudowano gazociąg Męcinka—Mościce, o długości 76 km, a średnicy 250/264 (10″). Po odkryciu złoża gazowego w Górkach został zbudowany gazociąg 4 i 3″ z Górek do Sanoka, długości 20 km tak, że obecnie w Zagłębiu Jasielskim Gazociągi Państwowe posiadają prawie 180 km gazociągu.

Na wschodzie większych gazociągów nie budowano, dopiero po odkryciu Daszawy w r. 1923 „Gazolina" zbudowała gazociąg 7″ do Stryja, a w roku 1924 po dowierceniu szybu „Piłsudczyk" przedłużyła ten gazociąg 7″ do Drohobycza.



Mapka okręgu daszawskiego.

W cztery lata później „Polmin" z kopalni w Daszawie przeprowadził drugi gazociąg do Drohobycza do swojej rafinerii. Obecnie zagłębie borysławskie znacznie więcej gazu potrzebuje aniželi produkuje, tak że gaz daszawski jest dostarczany do Borysławia.

Dalej F-a „Gazolina" dowierciła się większej ilości gazu w kilku szybach w Daszawie, wybudowała gazociąg z Daszawy przez Stryj do Lwowa w r. 1929, otrzymując od Rządu koncesję na jego eksploatację. W roku 1935 „Polmin" położył gazociąg do Morszyna, gazyfikując w ten sposób drugie zdrojowizko w Polsce. W ostatnim zaś roku F-a „Gazolina" wybudowała gazociąg do cukrowni w Chodorowie.

Obecnie Państwo z funduszów na inwestycje powierzyło „Polminowi" budowę gazociągu z zagłębia jasielskiego do tworzącego się przemysłowego okręgu centralnego. Widzimy więc jak w miarę odkrywania nowych złóż gazowych rozbudowuje się sieć gazociągów.

Zużycie gazu.

Początkowo wartości gazu nie doceniano, uważano go raczej za balast utrudniający wiercenia poszukiwawcze za ropą. Zrazu zaczęto używać go na kopalniach do opału, nadmiar zaś puszczano w powietrze. Dopiero z chwilą, gdy zaczęto przenosić tę energię cieplną na odległość, a więc budować gazociągi, gaz nabrał rzeczywistej wartości.

Gaz ziemny wzrasta w cenie nie tylko jako energia cieplna, ale też i jako surowiec chemiczny, szczególnie w ostatnich czasach, kiedy w chemii obecnej zaczynają górować syntezy, w których jednym z materiałów wyjściowych jest metan, lub wodór. Ostatnio niejednokrotnie podnoszono, że ze względu na stosunkowo nie duże znane zapasy gazu ziemnego, należy zużywać go tylko do takich celów, przy których wysokie wartości technologiczne tego gazu byłyby odpowiednio zużytkowane. — Zastępowanie miału gazem ziemnym pod kotłami, będzie musiało powoli zniknąć, w miarę zużywania gazu dla celów szlachetniejszych, bardziej rentownych.

Obecnie najpoważniejszym miejscem zużycia gazu ziemnego są jeszcze kotły parowe, dalej motory gazowe, zakłady ceramiczne jak cegielnie, huty szkła, wapienniki, oraz warsztaty dla termicznej obróbki metali. — Zużycie gazu do tego celu było do ostatnich czasów może najmniejsze, z chwilą jednak ukończenia gazociągu do centralnego okręgu przemysłowego stanie zapewne na pierwszym miejscu, ze względu na takie zalety gazu, jak utrzymanie dokładnej, równomiernej temperatury kontroli charakteru atmosfery w palenisku, szybkości nagrzewu itp.

We wszystkich tych zakładach przemysłowych dokąd dotarł dziś gaz ziemny musiał on być użyty w istniejących już urządzeniach, przystosowanych do innych paliw, i dlatego wykorzystanie go całkowite nie mogło nastąpić. W powstającym centrum przemysłowym, gdzie będzie wpierw gaz zanim powstaną zakłady, będą mogły mieć zastosowanie specjalnie dla gazu skonstruowane urządzenia (paleniska) tak, że wykorzystanie gazu powinno być znacznie ekonomiczniejsze.

Najbardziej znanym zużyciem gazu jako surowca jest otrzymanie gazoliny z gazów tzw. mokrych, tj. posiadających pewien procent wyższych węglowodorów. Muszę tu zaznaczyć



Mapka okręgu jasielskiego.

że przemysł odgazolinowania powstał w Polsce, gdyż jeszcze w r. 1899 zgłosił inż. Wolski w austriackim urzędzie patentowym, sposób wykraplania węglowodorów przy pomocy kompresji i oziębienia.

Pierwszą zaś fabrykę gazoliny w Europie, zbudowała Spółka Inż. Wieleżyńskiego w Borysławiu w r. 1913. Ostatnio w Polsce gaz ziemny wszedł już jako surowiec do przeróbki na skalę fabryczną w Mościcach, gdzie częściowo zastępuje gaz wodny i jest rozkładany na wodór do syntezy amoniaku. Za granicą metan jest materiałem wyjściowym już na skalę fabryczną używanym do syntez benzyny, benzolu, alkoholu, estrów itp. Mając gaz ziemny, zawierający ponad 94$^0/_0$ metanu, jesteśmy w znacznie korzystniejszym położeniu, mamy bowiem metan, jako surowiec niemal, z którego po ulepszeniu wspomnianych wyżej metod syntetycznych, wykorzystać będziemy mogli rzeczywiste wartości gazu.

Jak widzimy z powyższego, tak sprawa racjonalizacji spalania gazu ziemnego jak i jego zużycie jako surowca chemicznego wymaga studiów i badań. — Zagadnienia te opracowywane dotychczas przez:

1. producentów gazu,
2. Stowarzyszenie Polskich Inżynierów Przemysłu Naftowego,
3. Stowarzyszenie Dozorców Kotłów,
4. Laboratorium Maszynowe Politechniki Lwowskiej,
5. Mechaniczną Stację Doświadczalną,
6. Laboratorium Technologii Nafty,
7. Instytut Gazowy we Lwowie,

są opracowywane sporadycznie, dlatego wysuwa się potrzeba ześrodkowania wszystkich wysiłków celem skoordynowania tych prac w jednej placówce, jaką mogłaby być Stacja Doświadczelna dla gazu ziemnego, czy też instytut utrzymywany przez wszystkich producentów gazu, proporcjonalnie do posiadanej ilości gazu. — Jednostka ta miałaby dwa działy cieplny i chemiczny, a ze względu na ośrodek centralnego przemysłu mogłaby powstać w zachodnim zagłębiu gazowym. Myśl ta istnieje już od przedwojennych czasów i co pewiem czas jest wysuwaną, by znowu pójść w niepamięć. — Zdaje mi się, że w obecnej chwili sprawa ta jest paląca ze względu na rozrost zużycia gazu i potrzebę jak najekonomiczniejszego i najracjonalniejszego zużywania gazu.

Inż. TADEUSZ MARCINKIEWICZ
Lwów, „GALICJA" S. A.

Najbliższe homologi metanu, ich skroplenie i zastosowanie w przemyśle

(Odczyt wygłoszony dnia 3 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Wydobywaniu surowej ropy naftowej z głębi złóż roponośnych towarzyszy z reguły wydobywanie się znacznych ilości gazu ziemnego. O ile jednakowoż produkcja ropy surowej w Polsce wykazuje pomimo znacznych wysiłków wiertniczych niepokojący spadek — o tyle produkcja gazów ziemnych trwale się od roku 1932 rozwija i kopalnictwu gazowemu wróży jasną przyszłość. Nie ma potrzeby uzasadniać znaczenia tego faktu jako źródła energii cieplnej dla całości naszego przemysłu. Szerokie plany uprzemysłowienia nowych połaci kraju, znane z oficjalnych enuncjacji prasowych, przewidują ułożenie nowych dalekobieżnych rurociągów gazowych, łączących okręgi naftowe Małopolski via Sandomierz z województwem Kieleckim. Dla zilustrowania rozwoju produkcji gazów ziemnych obok produkcji ropy naftowej podaję nieco dat statystycznych. I tak:

Tabela 1.
Produkcja gazów ziemnych i ropy naftowej w Polsce w latach 1930—1936.

Rok	Produkcja gazów ziemnych w 1 000 m³	procentowy		Produkcja ropy surowej w cysternach a 10 000 kg	procentowy	
		przyrost	spadek		przyrost	spadek
1930	486 506	—	—	66 276	—	—
1931	473 823	—	2,6	63 028	—	4,9
1932	436 930	—	7,8	55 668	—	11,7
1933	462 211	5,8	—	55 067	—	1,1
1934	468 954	1,5	—	52 920	—	3,9
1935	485 409	3,5	—	51 476	—	2,7
1936	483 304	—	0,43	51 063	—	0,8

Biorąc za podstawę rok 1930 stwierdzić można z powyższych cyfr, że bezwzględna produkcja gazu ziemnego utrzymała się na tej samej wysokości co w roku 1930, podczas gdy w tym samym czasie produkcja ropy obniżyła się o 5213 cystern, tj. ok. 8$^0/_0$:

w roku **1930** wydobyciu **66 276 cystern ropy** towarzyszyła produkcja gazu **486 506 000 m³**,
a w roku **1936** wydobyciu **51 063 cystern ropy** to-

warzyszyła produkcja gazu **prawie w tej samej wysokości** tj. 484 milionów m^3.

Gdy do tego faktu dodamy, że cały szereg geologicznie zbadanych i już odwierconych terenów gazowych pozostaje niewykorzystany z powodu niemożności skonsumowania rezerw gazowych — to otrzymany obraz pomyślnej sytuacji w jakiej znajduje się polskie kopalnictwo gazowe.

Jeżeli chodzi o ogólną charakterystykę naszych gazów ziemnych — bez względu na to, czy towarzyszą one ropie, czy też występują osobno — są one mieszaninami głównie metanu i jego homologów, przy czym w wypadku, gdy zawierają one tylko metan i etan nazywamy je gazami suchymi, zaś w wypadku, gdy oprócz metanu i etanu zawierają również większe lub mniejsze ilości wyższych homologów, nazywamy je gazami mokrymi. Gazami suchymi nazywać będziemy również te gazy mokre, które przez proces odgazolinowania pozbawione zostały większości najlżejszych składników od propanu do hexanu włącznie. Skład chemiczny tych trzech typowych gatunków gazu ziemnego jest następujący:

Tabela 2.

Skład chemiczny polskich gazów ziemnych.

	Gaz suchy	„Daszawa“	Gaz suchy odgazolinowany	Gaz kopalniany mokry
C. gat. (pow.=1)			ca. 0,650	ca. 0,780
Metan	99,8% V	94% V	86,5% V	79,7% V
Etan	—	1% „	7,6% „	7,5% „
Propan	—	—	4,8% „	5,8% „
Butany	—	—	1,1% „	3,4% „
Petany i wyższe	—	—	—	3,6% „
CO_2	0,20% V	—	—	—
Powietrze	—	5% V	—	—

Gazy kopalniane mokre przerabiane są w większości na gazolinę t. zw. niestabilizowaną, która z kolei stanowi największe źródło dla otrzymania skroplonego propanu, butanu i izobutanu, będących właśnie tematem niniejszego odczytu, a ogólnie zwane skroplonym gazem ziemnym.

Zagranicą, a głównie w Ameryce, produkcja tych gazów w formie skroplonej osiągnęła bardzo wysoki poziom i dosięga obecnie 7% ogólnej rocznej produkcji benzyny. Francja produkuje rocznie ok. 8 000 ton skroplonych gazów, a dowozi ok. 10 000 ton tego produktu z Ameryki i Rumunii. W Polsce jest fabrykacja gazów skroplonych najmłodszą gałęzią przemysłu naftowego, zapoczątkowaną w roku 1917 pomysłem Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Prof. Ignacego Mościckiego destylacji gazoliny pod ciśnieniem, co dało impuls do budowy w r. 1928 pierwszego urządzenia do stabilizacji gazoliny i produkcji płynnego propano-butanu przez Tow. Naftowe „Gazolina“. W dwa lata później, tj. w r. 1930 zmontowane zostało przez „Małopolskę“ w Borysławiu nowe dwustopniowe urządzenie do stabilizacji gazoliny, wreszcie w ostatnim roku uruchomiło Tow. Naftowe „Galicja“ w Drohobyczu trzecią z kolei jednostkę stabilizacyjną. Obecna produkcja skroplonego propano-butanu ogranicza się do tych trzech fabryk, lecz nie ulega najmniejszej wątpliwości, że w najbliższej przyszłości liczyć się należy ze znacznym zwiększeniem ilości urządzeń stabilizacyjnych dla gazoliny, tem więcej, że płynny propan i butan nie są jedynie nowym i bogatym źródłem energii cieplnej, lecz również są materiałem wyjściowym do obszernej przeróbki chemicznej i mają szerokie zastosowanie w przemyśle. W Ameryce produkcja tych gazów doszła do fantastycznej wysokości, wyrażającej się w roku 1934 w następujących cyfrach: 2,6 miliona ton gazu płynnego, 170 000 czynnych instalacji opałowych, pracujących na gazie ciekłym i 140 gazowni, opartych na propano-butanie. W Polsce produkcja ta jest dopiero w fazie początkowej i ta forma skoncentrowanej energii cieplnej, łatwo dającej się transportować na wielkie odległości i do terenów nieuprzemysłowionych, jest zapoznawana i niedostatecznie wykorzystana.

Tabela porównawcza produkcji polskiej z amerykańską scharakteryzuje ilościowo stan naszej wytwórczości.

Tabela 3.

Produkcja skroplonych gazów ziemnych w Polsce i Ameryce.

Rok	Dotychczasowa produkcja 3 towarzystw naftowych			Ogólna produkcja w Polsce	Ameryka
	Małopolska	Gazolina	Galicja		
	kg	kg	kg	kg	kg
1929	—	38 400	—	38 400	20 300 000
1930	—	45 000	—	45 000	36 700 000
1931	—	96 600	—	96 600	58 000 000
1932	—	200 400	—	200 400	66 000 000
1933	293 000	246 500	—	539 500	88 000 000
1934	350 000	382 200	—	732 000	260 000 000
1935	500 000	565 800	—	1 065 000	—
1936	739 000	701 200	15 000	1 455 000	—
przyp. 1937	1 000 000	950 000	250 000	2 200 000	—

Amerykańska produkcja skroplonego propanobutanu opiera się na wykorzystaniu trzech głównych źródeł:

a) gazu ziemnego,

b) gazów pochodzących z destylacji rozkładowej,

c) gazoliny niestabilizowanej.

Amerykańskie gazy ziemne mają skład chemiczny odmienny od gazów polskich i między sobą bardzo różny — w zależności od miejsca pochodzenia. Poszczególne składniki wahają się w następujących granicach:

Metan	od 30%	do 82%
Etan	„ 10%	„ 22%
Propan	„ 3%	„ 23%
Butan	„ 1%	„ 18%
Wyższe homologi	„ 1%	„ 8%
CO_2	„ 0.5%	„ 1%
N_2	„ 3%	„ 10%

Oddzielanie propanu i butanu prowadzone jest zapomocą trzech zasadniczych metod:

a) absorbcyjna olejowa

b) kompresyjna

c) adsorbcyjna węglowa.

Metoda kompresyjna stosowana jest do gazów o przeważającej zawartości propanu i isobutanu i polega na wysokim sprężeniu gazu i jego następnym ochłodzeniu. Skutkiem tego pary propanu i izobutanu ulegają wykropleniu i zostają z gazu oddzielone.

Metoda absorbcyjna olejowa polega na zdolności specjalnej olejów mineralnych pochłaniania cięższych składników gazu, wtłaczanego pod ciśnieniem do absorberów, w których spływa z góry olej przez sita w formie deszczu. Urządzenie składa się z całego szeregu absorberów olejowych, w których kolejno zatrzymane zostają propan, izobutan, butan i pentan. Medium obsorbcyjnym może być również tetrahydronaftalin. Zaabsorbowane w oleju węglowodory zostają oddystylowane i skroplone, a uwolniony od składników gazowych olej mineralny wraca do obiegu. Metodę tę stosuje się w Ameryce do większości gazów mokrych o przeważającej ilości butanów i wyższych homologów i dla gazów o małej zawartości powietrza.

Metoda adsorbcyjna, oparta na węglu aktywnym, stosowana jest do gazów o znacznej zawartości powietrza i polega na znanej zdolności węgla aktywnego zagęszczania w swych porach par węglowodorów. Na tej metodzie opiera się również cała polska produkcja gazoliny niestabilizowanej, jako surowca do fabrykacji skroplonego gazu ziemnego.

Przy pomocy wymienionych wyżej trzech metod mogą być wydzielone z gazu ziemnego naturalnego propan, butan, izobutan i wyższe homologi.

Drugim bogatym źródłem propano-butanu w Ameryce są gazy z urządzeń rozkładowych. Gazy płynne, z tego źródła otrzymane, charakteryzują się znaczną zawartością węglowodorów nienasyconych — głównie propylenu C_3H_6 i butylenu C_4H_8. W Polsce nie posiadamy dotychczas urządzenia przerabiającego gazy, pochodzące z urządzeń rozkładowych z tej prostej przyczyny, że ilość tych gazów jest niedostateczna dla skali przeróbki przemysłowej, gdyż pochodzi tylko z dwóch czynnych jednostek rozkładowych. Podaję skład gazu t. zw. krakowego, pochodzącego z rozkładowej dystylacji borysławskiego oleju gazowego na aparacie Crossa w rafinerii „Galicja“ w Drohobyczu:

Analiza wykonana metodą Podbielniaka.

Metan	4.5% V
Etan	27.2% „
Etylen	29.8% „
Propan	10 % „
Butan i butylen	10.6% „
Pentan i penten	5.5% „
Ciężkie składniki	12.4% „

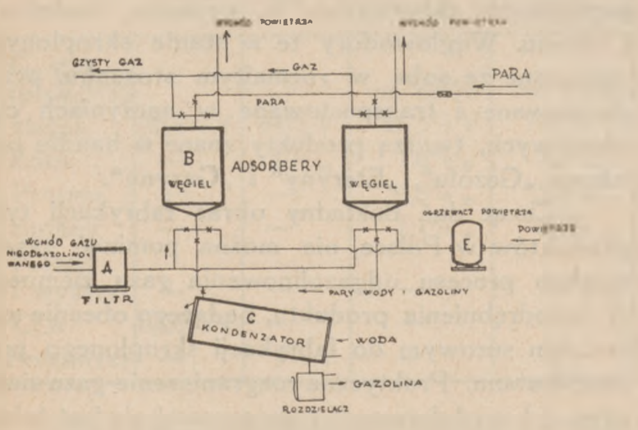
Jak widać — występują tu już znaczne ilości węglowodorów nienasyconych. Dotychczas gazy te używane są do opału samego urządzenia rozkładowego, a ewent. nadmiar użyty bywa do opału innych kotłów.

Fabrykacja skroplonego gazu ziemnego w Polsce opiera się jak dotychczas wyłącznie na wyodrębnieniu z gazoliny t. zw. niestabilizowanej jej najlżejszych składników, tj. propanu, izobutanu i butanu. Węglowodory te w stanie skroplonym, zmieszane ze sobą w rozmaitym stosunku, przechowywane i transportowane w naczyniach ciśnieniowych, tworzą produkty znane w handlu pod nazwą „Gazolu“, „Eteryny“ i „Gazyny“.

Chcąc dać dokładny obraz fabrykacji tych produktów w Polsce, nie można pominąć zasadniczego procesu odgazolinowania gazu ziemnego tj. wyodrębnienia produktu, będącego obecnie materiałem surowym do fabrykacji skroplonego propano-butanu. Praktyczne rozgraniczenie gazu ziemnego od wydobywanej ropy surowej nie jest ścisłe, gdyż wydobywający się gaz zawiera wszystkie najniższe homologi metanu do hexanu i heptanu włącznie. Składniki cięższe, będące w normalnych warunkach cieczami, nie skraplają się jedynie z powodu znacznego rozcieńczenia składnikami gazowymi, tj. metanem, etanem i propanem. Fakt ten wykorzystano dla produkcji gazoliny przy pomocy węgla aktywnego, który jest medium adsorbcyjnym. Węgiel aktywny otrzymuje się, jak wiadomo, przez zwęglenie łupin orzechów kokosowych i ich aktywizację zapomocą przegrzanej pary wodnej lub chlorku cynku. Powierzchnia wewnętrzna takiego węgla jest olbrzymia i wynosi ok. 3 000 000—5 000 000 mm^2 na 1 gr węgla, co powoduje intensywną zdolność zagęszczania gazów w kapilarach. Gdy przez naczynie napełnione węglem

aktywnym przepuszczać będziemy gaz ziemny t. zw. mokry, to wtedy cięższe składniki gazu ziemnego zostają zatrzymane w węglu aktywnym, z którego zostają następnie odpędzone zapomocą pary wodnej i skroplone.

Przy adsorbcji gazoliny z gazu ziemnego zachodzą dwa procesy: pierwszym jest zagęszczanie par gazolinowych na powierzchni kapilar, drugim wypełnienie rurek włoskowatych gazoliną skondensowaną. Składniki gazu ziemnego, które nie mogą ulec skropleniu, ponieważ znajdują się powyżej swej temperatury krytycznej, ulegają tylko procesowi pierwszemu, podczas gdy gazy znajdujące się poniżej swej temperatury krytycznej kondenzują się na ciecz. Zdolność adsorbcyjna węgla aktywnego spada ze wzrostem temperatury ponieważ w tym wypadku rośnie prężność par fazy ciekłej w kapilarach. Adsorbcja gazoliny z gazu ziemnego idzie szybko na początku procesu, następnie, w miarę nasycania się węgla, spada i wreszeie ustaje zupełnie w momencie, gdy prężność pary fazy ciekłej w kapilarach zrówna się z prężnością parcjalną par gazolinowych w gazie ziemnym. Im wyższa jest zawartość gazoliny w gazie ziemnym, tym wydatniejsza jest adsorbcja. Zaadsorbowana w węglu gazolina zostaje usunięta za pomocą pary wodnej i skondensowana na ciecz.



Rys. 1. Schemat gazoliniarni węglowej.

Urządzenie składa się z:

a) oczyszczacza gazu ziemnego,
b) adsorberów węglowych,
c) kondensatorów i chłodników dla gazoliny i par wodnych,
d) rozdzielacza gazoliny od wody,
e) urządzenia do osuszania i chłodzenia węgla aktywnego.

Gaz ziemny przechodzi przez oczyszczacz A — wchodzi dołem do adsorberów B i przechodzi przez warstwę węgla aktywnego. Procesowi adsorbcji, czyli odgazolinowania gazu ziemnego towarzyszy podwyższenie temperatury skutkiem wydzielania się ciepła utajonego przy kondensacji par węglowodorów. Przez obserwowanie temperatury na termometrach kontrolnych kontrolować można posuwanie się procesu adsorbcji ku górze. W pierwszym stadium pochłaniania gazoliny z gazu ziemnego zaadsorbowane zostają składniki najlżejsze, które następnie zostają wypędzone przez składniki cięższe. Etan zostaje usunięty przez propan, propan przez butan itd., przez co wytwarzają się tzw. strefy adsorbcyjne, zawierające różne między sobą składniki. Jest to bardzo charakterystyczna własność węgla aktywnego, zwana selekcyjną zdolnością adsorbcji. Strefa dolna jest zawsze najbliższa stanu nasycenia i gazolina z tej strefy jest zawsze cięższa od gazoliny ze stref górnych. Różnice te wyrównują się dopiero po odpędzeniu gazoliny za pomocą pary wodnej. W praktyce przerywa się proces nasycania węgla aktywnego parami gazoliny w momencie, kiedy temperatura górnej warstwy zaczyna się podnosić, co jest objawem wydzielania się ciepła utajonego skondensowanych par. W tym momencie wyłącza się adsorber i przełącza gaz na następny adsorber. Do adsorbera nasyconego wprowadza się najpierw parę pośrednią wężową, a następnie bezpośrednią o temperaturze ok. 130°, by odpędzić całkowicie gazolinę. Mieszanina par gazolinowych i wodnych skrapla się w kondensatorze chłodzonym zimną wodą, po czym woda oddziela się od gazoliny w rozdzielaczu, skąd gazolina spływa do zbiorników. W ten sposób otrzymana gazolina ma przeciętnie następujące własności i skład:

C. gat.	ok.	0,660
pocz. wrzenia	„	20°
do 50°	„	40% V
„ 100°	„	80% „
„ 150₀	„	90% „

Propan	0,54%	wag.
Izobutan	4,11%	„
N-butan	17,68%	„
Izo-pentan	13,09%	„
N-pentan	16,41%	„
Cięższe składniki	48,17%	„
	100,00%	wag.

Odgazolinowaniu poddaje się obecnie w Polsce praktycznie całą ilość gazu ziemnego, nadającego się do przeróbki na gazolinę, tj. zawierającego oprócz metanu i etanu również cięższe składniki. Ta właśnie gazolina niestabilizowana, zawierająca z górą 20% składników lżejszych od pentanu, jest w Polsce źródłem t. zw. skroplonych gazów ziemnych i produktem wyjściowym do ich fabrykacji. Skutkiem małej ilości urządzeń stabilizacyjnych, tylko część gazoliny niestabilizowanej jest przerabiana na gazy skroplone, podczas gdy

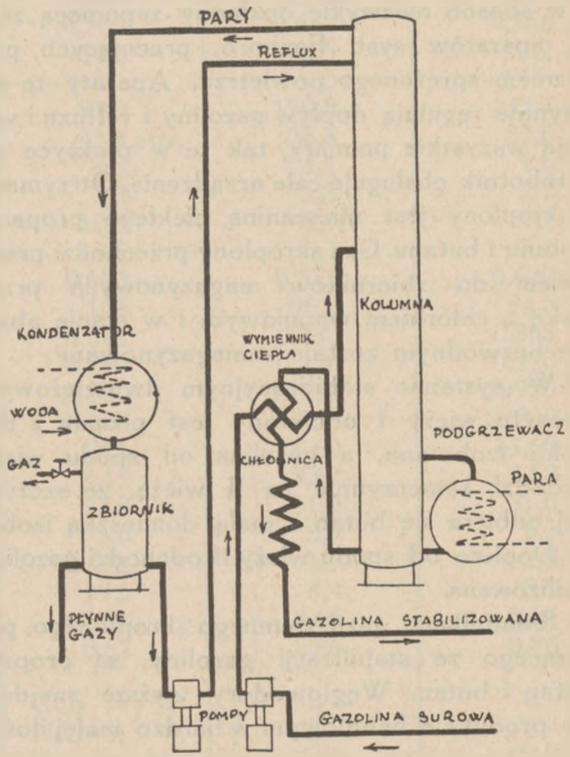
lwia część idzie do zmieszania na benzynę motorową w stanie niestabilizowanym z całą pierwotną zawartością propanu, izobutanu i butanu. Niżej podane zestawienie ilustruje produkcję i przeróbkę gazu ziemnego w Polsce, oraz przeróbkę gazów mokrych i produkcję gazoliny niestabilizowanej.

Tabela 4.
Produkcja i przeróbka gazu ziemnego w Polsce.

Rok	Produkcja i przeróbka gazu ziem. w Polsce w 1 000 m³			Przeróbka gazu ziemnego na gazolinę i produkcja gazoliny		
	Ogólna produkcja	Przeróbka na gazolinę	%	Przeróbka gazu mokrego w 1 000 m³	Produkcja gazoliny w ton.	Ilość gr. gazoliny z 1 m³ gazu
1930	486 506	286 051	58,8	286 051	38 494	134
1931	473 823	277 626	58,6	277 626	40 981	147
1932	436 930	251 202	57,5	251 202	38 833	154
1933	462 211	272 730	59,0	272 730	41 978	154
1934	468 954	280 717	59,8	280 717	40 738	145
1935	485 409	271 725	56,0	271 725	39 482	145
1936	483 304	263 091	54,5	263 091	39 882	152

Z powyższego zestawienia wynika, że przeróbce na gazolinę poddaje się ok. 60% ogólnej ilości produkowanych gazów ziemnych mokrych, a średnia wydajność gazoliny surowej z 1 m³ gazu mokrego wynosi ok. 150 gr. Znane są atoli gazy kopalniane zawierające nawet 270 gr gazoliny w 1 m³. Gdy zatem ogólna produkcja gazoliny niestabilizowanej w Polsce wynosi ok. 4000 cystern (a 10 000 kg) rocznie, a wydajność skroplonego propano-butanu z tej gazoliny określa się w przybliżeniu na 10% do 12%, to łatwo dochodzimy do rocznych ilości obecnie możliwych do wyprodukowania, tj. 400—480 cystern. W rzeczywistości ilość ta może być łatwo powiększona przez przesunięcie do skroplonych gazów większych ilości butanu, co dokonuje się łatwo przez odpowiednie nastawienie aparatury stabilizacyjnej. Takie atoli przesunięcie mogłoby wywrzeć ujemny wpływ na jakość benzyny motorowej, a specjalnie lotniczej i dlatego obecną maksymalną produkcję gazów skroplonych określić można w przybliżeniu na 450 cystern rocznie. W roku ubiegłym wyprodukowały trzy firmy naftowe „Małopolska“, „Gazolina“ i „Galicja“ łącznie 146 cystern skroplonego gazu. W roku bieżącym przewidywana produkcja wyniesie ok. 220 cystern.

Fabrykacja gazów skroplonych z gazoliny surowej odbywa się na urządzeniach t. zw. stabilizacyjnych, których zadaniem jest oddzielić z gazoliny surowej niepożądane w niej najlżejsze składniki, tj. propan, izobutan i część butanu. Proces ten nazywa się stabilizacją gazoliny i polega na rektyfikacji par gazolinowych w kolumnach wieżowych podobnych do kolumn dla rektyfikacji benzyny. Proces odbywa się pod ciśnieniem, które zależy od własności fizycznych lekkich węglowodorów, zawartych w gazolinie oraz od temperatury wody, będącej do dyspozycji. Np. dla otrzymania skroplonego propanu o temperaturze ok. 30° należy utrzymywać ciśnienie w aparaturze w wysokości ok. 11 atm.



Rys. 2. Schemat urządzenia stabilizacyjnego dla gazoliny.

Opis pracy urządzenia stabilizacyjnego.

Ze zbiorników magazynowych gazoliny surowej tłoczy pompa gazolinę pod ciśnieniem ok. 11—12 atm. przez rurkowy wymiennik ciepła na tacy środkowej części kolumny rektyfikacyjnej. W wymienniku ciepła nagrzewa się gazolina surowa ciepłem gorącej gazoliny stabilizowanej, płynącej od spodu wieży, do temperatury 80—90°, przechodzi przez ogrzewacz parowy i wchodzi do kolumny z temperaturą ok. 110° C. Dla utrzymania odpowiedniej temperatury gazoliny na spodzie wieży zainstalowany jest obok wieży specjalny ogrzewalnik parowy, przez który cyrkuluje gazolina stabilizowana, którą odpuszcza się w końcu przez wymiennik ciepła i chłodnik rurkowy wodny do zbiorników magazynowych. Pary lekkich węglowodorów posuwają się ku szczytowi wieży i wreszcie odpływają do kondensatora wodnego, gdzie ulegają skropleniu i w tej formie zbierają się w zbiorniku przechodnim. Część kondensatu zostaje przepompowana na szczyt wieży, jako t. zw. reflux, czyli flegma. Reflux odparowuje powtórnie na górnych talerzach wieży rektyfikacyjnej, obniżając jej temperaturę i powodując tym samym

dokładniejsze rozfrakcjonowanie par. Gazy nieskroplone w kondensatorze odprowadzone są przez wentyl redukcyjny do rurociągu opałowego. Kondensat — jako gotowy produkt — spływa do zbiorników. Kontrola przepływającej surowej gazoliny i skroplonych gazów, wysokości ciśnienia panującego w układzie i temperatur, prowadzona jest w sposób niezwykle dokładny zapomocą znanych aparatów syst. Foxboro, pracujących pod działaniem sprężonego powietrza. Aparaty te samoczynnie regulują dopływ gazoliny i refluxu i wykonują wszystkie pomiary, tak że w praktyce jeden robotnik obsługuje całe urządzenie. Otrzymany gaz skroplony jest mieszaniną ciekłego propanu, izobutanu i butanu. Gaz skroplony przechodzi przed wejściem do zbiorników magazynowych przez osuszkę z chlorkiem wapniowym i w stanie absolutnie bezwodnym zostaje zamagazynowany.

W systemie stabilizacyjnym dwuwieżowym ze szczytu wieży I odbierany jest propan z domieszką izobutanu, a gazolina od spodu wieży przechodzi samoczynnie na II wieżę, ze szczytu której odbiera się butan z małą domieszką izobutanu. Dopiero od spodu wieży II odchodzi gazolina ustabilizowana.

Składnikami gazu ziemnego skroplonego, pochodzącego ze stabilizacji gazoliny, są propan, izobutan i butan. Węglowodory wyższe znajdują się w produkcie handlowym w bardzo małej ilości.

Produkty te są prawie bez woni i nietrujące, czym znacznie górują nad gazem świetlnym węglowym. Pod względem możliwości wytworzenia mieszaniny wybuchowej również górują nad gazem świetlnym, ponieważ ich granice eksplozywności są węższe 1.9%—9.5%, gdy dla gazu świetlnego są one znacznie szersze, bo 5%—28% gazu w mieszaninie z powietrzem.

Skroplone gazy ziemne zamagazynowane są w zbiornikach wolnostojących, cylindrycznych, szwejsowanych gazem wodnym i odpornych na ciśnienia do 25 atm. Przewóz dokonuje się również w cysternach i butlach ciśnieniowych, próbowanych na ciśnienie próbne 25 atm. Wielką przeszkodą przy rozpowszechnieniu tej łatwo dostępnej formy energii cieplnej są bardzo wysokie stawki przewozowe, które podrażają bardzo cenę rynkową tych produktów.

Zastosowanie.

Dziedziny, w których skroplone gazy ziemne mają zastosowanie, są tak rozległe i różnorodne, że jest niemożliwością w wąskich ramach jednej prelekcji dać całkowity obraz wszechstronności ich zużytkowania. Można atoli podzielić ten zakres na dwa wielkie odrębne działy:

a) zastosowanie gazów ziemnych skroplonych jako źródła energii cieplnej dla ogrzewnictwa domowego i przemysłu;

Tabela 5.

Skład i własności gazów skroplonych produkowanych w Polsce.

Firma produkująca:	„Małopolska“		„Gozolina“	„Galicja“	
Nazwa produktu:	Eteryna I.	Eteryna II.	Gazol	Gazyna	
Etan . . .	—	—	—	2,5% V	1,4% wg
Propan . . .	60% wg	2% wg	33% wg	18,8% „	15,0% „
Izobutan . . .	30% „	28% „	41% „	41,6% „	43,9% „
Butan . . .	10% „	70% „	26% „	35,7% „	37,7% „
Pentan . . .	—	—	—	1,4% „	40,0% „
Cięż. gat. w stanie płynnym	0,530—0,540	0,560—0,575	0,540	0,560	
Prężność par w atm. abs. przy —20°	1,88	0,64			
detto 0°	3,70	1,35	3,8	2,8	
„ +10°	5,16	1,94	5,3	—	
„ +20°	6,78	2,78	6,9	—	
„ +30°	8,74	3,61	8,9	5,8	
„ +40°	11,08	4,89	11,3	—	
„ +50°	13,90	6,33	—	9,6	
Odparowanie:					
10% 60%	—34° C —22° C	—8° C 4,5° C	18% —25° C		
20% 70%	—30° —17°	—7° 4,0°	40% —19°		
30% 80%	—28° —12°	—6° 3,5°	51% —15°		
40% 90%	—26° — 8°	—5° 2,5°	63% —11°		
50%	—25°	—5°	78% — 5°		
			85% — 3°		
			98% — 1°		

Tabela 6.

Własności fizyko-chemiczne propanu i butanów.

Własności:	Propan	N-Butan	Izobutan
Wzór chemiczny	$CH_3 . CH_2 . CH_3$	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3$	$CH_3 . CH : (CH_3)_2$
Ciężar drobinowy	44,06	58,08	58,08
Ciężar gatunkowy gazu (pow. 1) . . .	1,521	2,004	2,004
„ „ płynu przy 15° . . .	0,509	0,582	0,566
Temperatura wrzenia	—44,5	+0,5	—10,2
„ topnienia	—190	—135	—145
„ krytyczna	97,0	150,8	133,7
Ciśnienie krytyczne	45,5 atm.	38,8	37,8
Prężność par przy 0°	4,8	1,1	1,6
„ „ „ 15°	7,3	1,8	2,7
„ „ „ 30°	10,8	2,9	4,2
„ „ „ 50°	17,5	5,1	7,1
Ciepło właściwe cieczy (Kal/kg)	0,600	0,575	0,630
„ parowania w temperaturze wrzenia . .	107	96,5	94,5
Z 1 kg płynu otrzym. się m³ gazu . . .	0,511	0,388	0,388
Z 1 L przy 15° „ „ „ „ . . .	0,260	0,226	0,220
Wartość opałowa dolna z 1 kg	11020	10920	10920
„ „ „ „ 1 m³	21580	28200	28200
Do spalenia 1 kg potrz. m³ powietrza . .	13,5	13,60	13,60
„ „ „ „ „ „ tlenu . . .	3,15	3,62	3,62
„ „ 1 m³ „ „ powietrza . .	24,0	31,0	31,0
„ „ „ „ „ „ tlenu . . .	5,0	6,5	6,5
Granice eksplozywności: dolna . . .	2,3%	1,9	1,9
górna . . .	9,5	8,4	8,4
Mieszanka o maksym. sile wybuchu w % gazu .	4,71	3,66	3,66
Maksymalna szybkość postępu zapalania w m/sek.	0,82	0,86	0,86
Spalenie 1 m³ gazu bez nadmiaru powietrza daje spalin w m³	CO_2 — 3	4	4
	H_2O — 4	5	5
	N_2 — 18,8	24,5	24,5

b) dział ich przeróbki chemicznej.

Z konieczności ograniczyć się muszę do opisu najważniejszych i najciekawszych tylko działów z obu dziedzin.

Ogrzewnietwo domowe.

W miastach i osiedlach podmiejskich, nie posiadających gazowni węglowych, użyć można z znakomitym powodzeniem skroplonego gazu ziemnego w miejsce gazu świetlnego. Łatwość przewozu gazu, prostota konstrukcji domowych instalacji ogrzewniczych, łatwość ich obsługi i zupełne bezpieczeństwo pozwalają stosować skroplony gaz ziemny w gospodarstwie domowym do ogrzewania piecyków piekarskich i kuchenek oraz pieców łazienkowych, w laboratoriach, aptekach, szpitalach, szkołach, cukierniach, fryzierniach itd. Potrzebna instalacja jest bardzo prosta. Składa się np.:

a) z butli stalowej, w której zamknięty jest pod ciśnieniem ok. 4—5 atm. skroplony gaz ziemny;

b) wentyla redukcyjnego, który redukuje ciśnienie panujące w butli do wysokości ok. 500 mm słupa wodnego;

c) manometru;

d) wentyla bezpieczeństwa;

e) przewodu, rozprowadzającego gaz do kuchenek, piecyków łazienkowych, lamp, grzejników itd.

Aby sprowadzić ciśnienie, panujące w butli, do ciśnienia użytkowego — normalnie 500 mm słupa wodnego — przepuszcza się gaz przez reduktor membranowy. Ciśnienie 500 mm jest wyższe od ciśnienia normalnie stosowanego w gazownictwie węglowym, a to dlatego, że skutkiem wysokiej wartości kalorycznej gazu i znacznych ilości powietrza potrzebnego do spalenia — ok. 27 m³ powietrza na 1 m³ gazu — musi być zwiększona szybkość przepływu gazu przez dyszę palnika, celem umożliwienia dostatecznego zassania powietrza. Powoduje to konieczność nieznacznych zresztą zmian w normalnych palnikach dla gazu węglowego.

Zużycie skroplonego gazu ziemnego w urządzeniach domowych jest następujące:

1. lampa gazowa 25 gr/godz.
2. kuchenka gazowa 150 gr/godz.
3. piecyk gazowy 100—200 gr/godz.
4. jedną kąpiel 650 gr

5. 1 palnik Bunsena 40 gr/godz. = 1 kg na 11 godz.
6. 1 dmuchawka 200—300 gr/godz.

Koszt ogrzewania gazem ziemnym równa się kosztowi ogrzewania gazem węglowym.

Spaliny są bezwonne, a sam gaz nietrujący.

Gazownictwo.

Gazownie gazowo-powietrzne. Przez zmieszanie gazu ziemnego z powietrzem w stosunku ok. 80% powietrza i 20% gazu otrzymuje się mieszankę gazowo-powietrzną, doskonale zastępującą gaz świetlny węglowy. Pozwala to miastom, które nie mają własnych gazowni, instalować gazownie oparte na gazie ziemnym, których koszta budowy wynoszą mniej więcej 1/5 część kosztów budowy normalnej gazowni węglowej.

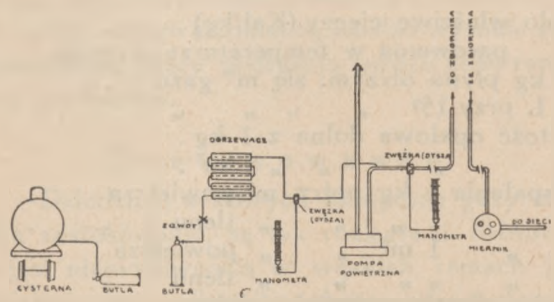
Zasada urządzenia jest bardzo prosta. Skroplony gaz zostaje dostarczony w cysternie do miejsca zużycia i spuszczony do zbiornika magazynowego. Ze zbiornika przechodzi przez ogrzewacz wodny, którego zadaniem jest doprowadzić utajone ciepło parowania ok. 100 kal/kg — zostaje przeprowadzony w stan gazowy, następnie zmieszany w ściśle określonym stosunku z powietrzem (1 obj. gazu na 4 obj. pow.) i sztucznie nawoniony. Gotowy już gaz przechodzi do zbiornika dzwonowego i stąd przez zegar mierniczy wprost do sieci. Gotowa mieszanina gazu z powietrzem jest nietrująca, posiada wartość kalor. ok. 5000 kal/m³, leży znacznie wyżej górnej granicy eksplozywnej (9.5% gazu) i spala się dobrze w normalnych palnikach. Ponieważ stosunek ilości gazu do powietrza musi być ściśle normowany, przeto dla pomiarów ilości doprowadzonego do zmieszania gazu zastosowano zasadę zwężek (dysz) pomiarowych, połączonych z manometrami różnicowymi. Przez pomiary temperatury gazu, spadku jego ciśnienia po przejściu przez dyszę, wyrażającego się spiętrzeniem słupa wody w manometrze różnicowym, uwzględnienie gęstości gazu w danej temperaturze i stałych współczynników, zależnych od wielkości dyszy — dochodzi się do dokładnego obliczenia objętości gazu, przepływającego w jednostce czasu. Ilość powietrza, tłoczonego przez kompresor lub wentylator, oblicza się z jego ilości obrotów. Najważniejszą czynnością jest utrzymanie stałego stosunku gazu do powietrza. Dla celów kontrolnych poddaje się produkowany gaz analizie w aparacie Orsata. Z ilości tlenu oblicza się ilość powietrza.

Gazownie wybudowane na tej zasadzie wymagają niskich kosztów inwestycyjnych. Dla przykładu podaję, że gazownia gazowo-powietrza dla produkcji np. 300 000 m³ gazu rocznie kosztuje ok. 90 000 zł, podczas gdy taka sama gazownia węglowa kosztować musiałaby 450 000 do 500 000 zł. Koszta własne produkcji 1 m³ gazu o zawartości 80% powietrza i 20% par propano-butanowych i wart. kal. ok. 5000 kal/m³ wynoszą 20 – 22 gr, podczas gdy 1 m³ gazu węglowego loco piec 17 gr.

Dotychczas mamy już w kraju 4 gazownie pracujące na skroplonym gazie ziemnym w mieszaninie z powietrzem.

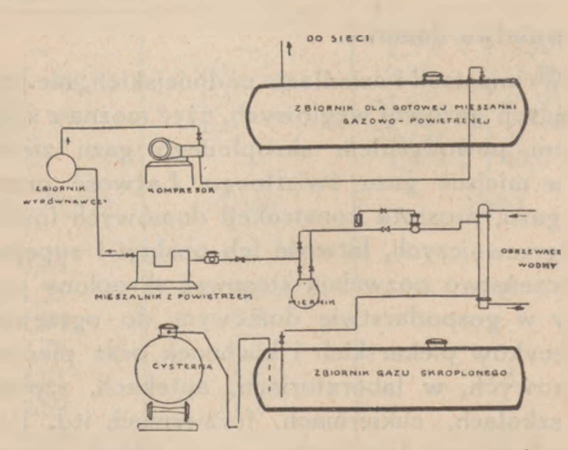
Gazownia w Gdyni produkuje dwugaz otrzymywany przez całkowite zgazowanie węgla o wart. cal. ok. 3 000 kal/m³ do 4 200 cal/m³.

Gazownia w Kołomyii,
„ w Dublanach,
„ w Tomaszowie.



Rys. 3. Schemat gazowni gazowo-powietrznej, opartej na pomiarach dyszowych

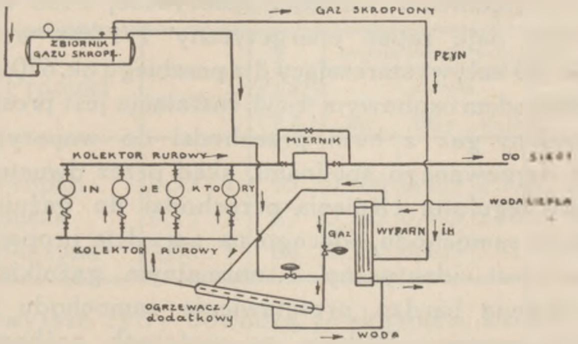
Innym systemem, bardzo popularnym w Ameryce, dla mieszania powietrza z parami propano-butanu są urządzenia tzw. injektory, polegające na samoczynnym zasycaniu powietrza przez pary propano-butanu. Urządzenia te polegają na tej zasadzie, że szybkość gazu przy przepływie przez dyszę jest proporcjonalna do ciśnienia i że ilość powietrza zasysanego przez gaz, wychodzący najpierw przez dyszę, a następnie przez injektor, jest



Rys. 4. Schemat gazowni gazo-powietrznej na zasadzie wolumetrycznej

proporcjonalna do szybkości przepływu gazu. Przez ścisłą kontrolę szybkości przepływu gazu przez dyszę, otrzymuje się właśnie stałą kontrolę wartości kalorycznej mieszanki powietrzno-gazowej.

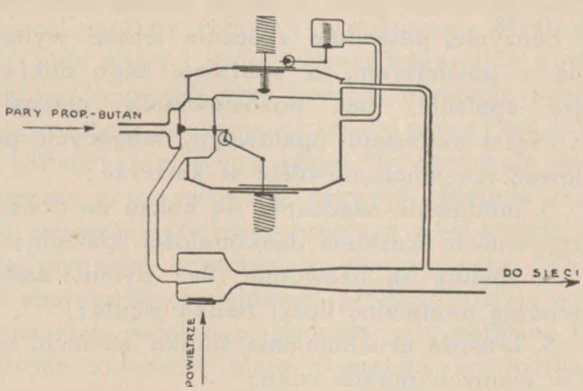
Instalacje tego typu dostarczają mieszanek gazowych o wartości kalorycznej od 4 900—8 000 kal. Urządzenia te charakteryzują się również i tym, że nie używa się przy nich żadnych innych po-



Rys. 5. Schemat urządzenia do samoczynnego mieszania gazu ziemnego z powietrzem na zasadzie injektorowej

mocniczych urządzeń. Siłą napędową jest tutaj sama prężność par propano-butanowych, istniejąca w zbiornikach zapasowych z płynnym gazem.

Bardzo pomysłowy jest sterujący mechanizm kontrolny tego urządzenia, który porusza się i działa na skutek ciśnienia wywieranego przez gaz, znajdujący się już w systemie sieci i dostający się za pomocą specjalnego połączenia rurowego pod membranę wentyla redukcyjnego. Wzrost ciśnienia w sieci działa na membranę mechanizmu sterującego, która uruchamia specjalny wentyl; wentyl ten odpuszcza nadmiar ciśnienia na zewnątrz, przez co dolny mechanizm kontrolny przemyka dopływ gazu. W ten sposób dokonuje się automatycznie regulacja dopływu gazu.

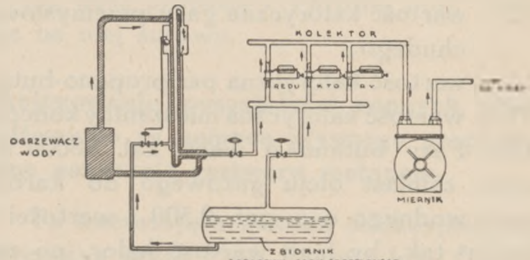


Rys. 6. Samoczynny regulator stosunku powietrza do gazu

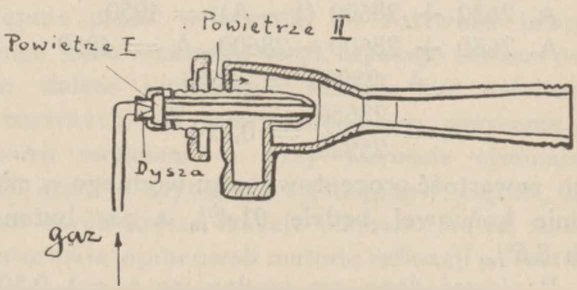
Gazownie oparte na nierozcieńczonych parach propano-butanu. Bardzo rozpowszechnioną w Ameryce formą gazowni, opartych na skroplonym gazie ziemnym, są gazownie pracujące na czystych parach propano-butanowych. Sposób produkcji gazu jest jeszcze mniej skomplikowany niż przy gazowniach, pracujących na mieszankach z powietrzem. Zalety tego urządzenia są następujące:

minimalne koszta budowy,
prostota urządzeń,
brak jakichkolwiek trudności technicznych,
niskie koszty pracy i dystylacji.

Zasada jest prosta. Skroplony propano-butan przechodzi wprost ze zbiornika magazynowego, a zatem pod ciśnieniem panującym w zbiorniku, do ogrzewacza wodnego — gdzie wyparowuje. Pary wchodzą do rurociągu zbiorczego, do którego również doprowadzone są pary, pobierane wprost ze zbiornika magazynowego z przestrzeni ponad cieczą. Z rurociągu zbiorczego przechodzą pary przez wentyle redukcyjne, które redukują ich ciśnienie z ok. 5 atm. na ciśnienie użytkowe ok. 300 mm słupa wodnego. Po przejściu przez wentyle redukcyjne czyste pary propano-butanu przechodzą przez gazometr i wchodzą do sieci.



Rys. 7. Schemat urządzenia dla produkcji par nierozcieńczonych



Rys. 8. Schemat palnika

Jednak urządzenia te mają również pewne wady, a to:

1. pracują niezawodnie tylko pod warunkiem, że surowiec, t. j. mieszanina skroplonego propano-butanu posiada zawsze jednakową wartość kaloryczną i jednakowy ciężar gatunkowy;

2. straty na nieszczelnościach są dość znaczne;

3. w zimie występują trudności, wywołane skraplaniem się gazu w rurociągach;

4. skutkiem wysokiej wartości kalorycznej gazu wymiar dysz jest bardzo mały, co powoduje częste zatykanie, o ile gaz nie jest absolutnie czysty.

Karburyzacja chudych gazów przemysłowych.

Doświadczenia Amerykańskiego Instytutu dla badań gazów mieszanych wykazały, że kardynalnym warunkiem dobrego spalania gazu mieszanego w instalacji przemysłowej jest:

a) by jego ciężar gatunkowy nie ulegał zmianom większym niż 10% plus lub 20% minus tego ciężaru gat. gazu, dla którego instalacja została zaprojektowana;

b) by wartość kaloryczna gazu mieszanego nie wahała się więcej niż w granicach 5% wzwyż lub w dół.

Dlatego też najważniejszą czynnością przy rozważaniu problemu karburyzacji gazu przemysłowego jest obliczenie zmian ciężaru gatunkowego i wartości kalorycznej, wywołanych dodatkiem par propano-butanu. Oto wzór dla ich obliczenia:

$$AB + C\,(1 - A) = D$$

gdzie A — zawartość gazu przemysłowego chudego w mieszaninie końcowej;

B — wartość kaloryczna gazu przemysłowego chudego;

C — wartość kaloryczna par propano-butanu;

D — wartość kaloryczna mieszaniny końcowej.

Przykład: Pary butanu o wart. kal. 28600 mają być użyte zamiast oleju gazowego do karburyzacji gazu wodnego o c. gat. 0.500 i wartości kal. 2680 kal/m³ tak, by jego wartość kalor. po zmieszaniu podnieść do wysokości 4950 kal/m³. Stosując powyższy wzór otrzymujemy:

$$A.\,2680 + 28600\,(1 - A) = 4950$$

$$A.\,2680 + 28600 - 28600\,.\,A = 4950$$

$$A\,.\,25920 = 23650$$

skąd $$A = \frac{23650}{25920} = 0{,}914$$

zatem zawartość procentowa gazu wodnego w mieszaninie końcowej będzie 91,4% a par butanowych 8,6%.

Ponieważ dany gaz wodny ma c. gat. 0,500, a pary butanu 1,95, przeto c. gat. mieszaniny z zawartością 91,4% gazu wodnego i 8,6% par butanowych będzie:

$$\frac{(91{,}40 \times 0{,}500) - (8{,}60 \times 1{,}95)}{100} = 0{,}620$$

Typowe urządzenie do karburyzacji przedstawia poniższy schemat.



Rys. 9. Schemat urządzenia do nawęglania chudych gazów przemysłowych.

Zastosowanie dla silników spalinowych.

Szerokie zastosowanie do napędu silników samochodowych znalazł gazowy propan i butan w Ameryce. Skroplony gaz, zawarty w dwóch lub czterech butlach leżących, umieszczonych w podwoziu samochodu stanowi zapas paliwa w ilości 70 lub 140 kg gazu płynnego, co w przeliczeniu, po uwzględnieniu wartości kalorycznej 1 130 kal. z 1 kg, daje zapas energetyczny 791 000, wzgl. 1 582 000 kal., wystarczający dla przebiegu ok. 620 km samochodem osobowym 4-cyl. Instalacja jest prosta. Skroplony gaz z butli przechodzi do waporyzatora ogrzewanego spalinami, skąd przez dwustopniowy regulator ciśnienia przechodzi do gaźnika. Gaźnik samochodu, idącego na napędzie propanowym, jest identyczny z normalnym gaźnikiem, co ułatwia bardzo przestawienie samochodu na popęd gazowy. Badania na motorach próbnych wykazały, że silnik na popędzie gazowym przy normalnej kompresji daje tę samą wydajność co przy napędzie benzynowym. Ze względu atoli na fakt, że propan i butan mają bardzo wysokie liczby oktanowe 125 i 93 — można przy napędzie propano-butanowym stosować znacznie wyższe kompresje mieszanki z powietrzem — w wypadku czystego propanu 10:1, butanu 7:1 — przez co uzyskać można znacznie wyższą wydajność motoru. Zastosowanie propano-butanu do napędu samochodów nie daje zwiększenia ekonomii bez powiększenia stosunku sprężania. Zalety popędu gazowego w porównaniu z benzyną są następujące:

1. równomierne zasilanie silnika mieszanką, niezależnie od ilości obrotów, co powoduje większą elastyczność motoru;

2. doprowadzenie materiału opałowego do gaźnika w formie gazu, a nie w formie mgły, jak przy benzynie, powoduje znacznie lepsze wymieszanie z powietrzem, a skutkiem tego dokładniejsze spalenie, bez pozostawiania niespalonych części materiału opałowego, mogących powodować rozcieńczenie oleju w karterze;

3. minimalne osadzanie się koksu na tłokach i pierścieniach skutkiem doskonałości spalenia;

4. spaliny są bezwonne, bez dymu i sadzy i zawierają minimalne ilości tlenku węgla;

5. łatwość uruchomienia silnika samoch. nawet w zimnych porach roku;

6. elastyczny bieg — silnik nie stuka — pracuje znakomicie na wzniesieniach,

7. w jednakowych warunkach sprężenia mieszanki — daje wydajność taką samą jak benzyna, a w wypadku powiększenia kompresji — wydajność znacznie większą o ok. 20%.

Najlepsze wyniki stosowania skroplonego propano-butanu do napędu samochodów uzyskano w Ameryce przy samochodach ciężarowych, autobusach, traktorach rolniczych, wszelkich motorach na stałym fundamencie, motorach zeppelinowych, lokomobilach kolejowych etc. — w zasadzie wszę-

dzie tam, gdzie silnik pracować musi przez długi czas na pełnym gazie. Tabela 7. ilustruje wyniki badań dynamometrycznych na 6-cyl. motorze ze zmienną kompresją:

Tabela 7.

Produkt	stosunek sprężenia	maksym. wydajność silnika w KM	średnie zużycie paliwa na jednostkę obciążenia i godzinę			L. oktan.
			kg	litry	kalor.	
Propan	9,95 : 1	99	0,204	0,409	2 500	125
Butan	6,75 : 1	87	0,232	0,405	2 780	93
Benzyna	4,38 : 1	64	0,300	0,409	3 410	62

Powyższe cyfry dowodzą, że ekonomia zużycia paliwa przy zastosowaniu wyższych kompresji jest znaczna.

Dostosowanie silnika benzynowego do napędu parami propano-butanowymi nie jest trudne, a najważniejszą instalacją jest wmontowanie zaworu mieszankowo-redukcyjnego, którego zadaniem jest obniżenie prężności par do ciśnienia atmosferycznego i dokładne wymieszanie par gazowych z powietrzem.

Zastosowanie płynnego propanu do odasfaltowywania, odparafinowywania i rafinacji ciężkich olejów i pozostałości ropnych.

Właściwość płynnego propanu wytrącania z olejów mineralnych ciał asfaltowych, parafiny, ciał barwnych i ciężkich, składników o bazie naftenowej i wykazujących tendencję do koksowania doprowadziła w Ameryce do opracowania interesującej metody rafinacji propanowej. Myśl sama nie była nową i próby odasfaltowywania koncentratów olejowych przy pomocy płynnego propanu podane były znacznie wcześniej przez Prof. Klinga z Uniwersytetu Lwowskiego. Nie doczekała się ona niestety przemysłowego rozwoju. Metoda polega na zmieszaniu surowego oleju z 3—4-krotną ilością płynnego propanu w temperaturze 38^0—60^0 w aparaturze ciśnieniowej, przez co zostają wytrącone ciała asfaltowe, podczas gdy parafina i pozostałe składniki oleju pozostają w roztworze. Ciała asfaltowe gatunkowo ciężkie opadają na dno agitatora i zostają odpuszczone. Przez częściowe odparowywanie propanu obniża się temperaturę roztworu oleju w propanie do temperatury —30^0 do 40^0, przez co zostaje wytrącona parafina, która się oddziela przy pomocy filtrów obrotowych. Przez następne stopniowe ogrzewanie roztworu zostają wydzielone najcięższe frakcje olejowe o zasadzie naftenowej i wysokim ciężarze drobinowym, co dokonuje się skutkiem zmniejszającej się zdolności rozpuszczania propanu wraz ze wzrostem temperatury roztworu. Przez słabą rafinację małymi ilościami kwasu siarkowego usuwa się ciała barwne, tak że w ostatecznym rezultacie dochodzi się do jasno żółtego roztworu oleju w propanie. Przez odparowanie propanu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się jasny olej rafinowany.

Rówież bardzo dobre usługi oddaje propan przy selektywnej rafinacji ciężkich pozostałości ropnych podwójnymi rozpuszczalnikami, np. przy metodzie t. zw. Duosol, stosowanej przez Magnolia Petrol Comp. w Texas, gdzie stosuje się propan dla rozpuszczania składników parafinowych i t. zw. Selecto, czyli mieszaniny złożonej z 63% krezolu i 37% fenolu dla rozpuszczania składników naftenowych. Rozpuszczalnik ten działa w obecności propanu znacznie intenzywniej. Stosuje się 3-krotną ilość propanu i 4-krotną ilość Selecto — licząc na olej surowy.

Frakcjonowanie pozostałości ropnych przez odasfaltowanie za pomocą płynnego propanu i następne nasycanie roztworu metanem.

Ta interesująca metoda selekcyjnej rafinacji, opracowana przez Prof. Pilata i Inż. Godlewicza, polega na usunięciu asfaltu z pozostałości ropnych przez rozcieńczenie ich płynnym propanem, a następnie przez wtłaczanie do roztworu propanowego gazu ziemnego wzgl. czystego metanu osiąga się dalsze wytrącenie resztek ciał asfaltowych i barwnych. W miarę rosnącego nasycenia roztworu metanem — przy wzroście ciśnienia do 130 atm. — wytrącają się najpierw ciężkie, a potem coraz lżejsze frakcje olejowe. Na tej zasadzie autorowie opracowali metodę rafinacji pozostałości ropnych bez użycia kwasu siarkowego.

Termiczny rozkład propanu.

Próby termicznego rozkładu propanu prowadzone były w celu otrzymania węglowodorów nienasyconych, które przez polimeryzację przemienione zostają w benzynę t. zw. polimeryzacyjną.

Rozkład propanu dokonuje się w rurze stalowej, ogrzewanej dwoma piecami elektrycznymi do temperatury 750^0—850^0 pod ciśnieniem normalnym. Czas nagrzewania propanu w rurze wynosi 1,5—2 sek. Rozład następuje w kierunku wytwarzania propylenu i etylenu obok wodoru i metanu:

Propan $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$ (propylen + wodór)
$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$ (etylen + metan.)

Zawartość olefinów w produktach rozkładu jest rozmaita w zależności od temperatury krakowania:

temp. $650^0 \rightarrow 40\%$ pierwotnej objęt. propanu
$750^0 \rightarrow 56\%$ " " "
$850^0 \rightarrow 66\%$ " " "

Produkty rozkładu zostają wprowadzone pod pod ciśnieniem do wież katalizacyjnych, gdzie stykają się z odpowiednim katalizatorem (kwas fosforowy) i ulegają polimeryzacji na benzynę o wybitnych właściwościach antidetonacyjnych.

Przeróbka propanu i butanu na alkohol propylowy i butylowy.

Problem ten starano się rozwiązać dwojako:

a) przez bezpośrednie chlorowanie propanu lub butanu chlorem w obecności katalizatora $CuCl_2$ wzgl. mieszaniną chlorowodoru i powietrza w temp. 300—400^0 i następne zmydlanie,

b) przez przeprowadzenie tych węglowodorów w węglowodory nienasycone i związanie ich z kwasem siarkowym na odpowiednie siarczany alkylowe, które przez hydrolizę wzgl. zmydlenie przeprowadzano w alkohole, dochodząc w ten sposób do alkoholi drugo- wzgl. trzeciorzędnych.

Prowadzono również próby bezpośredniego utleniania homologów metanu na alkohole i aldehydy przez działanie tlenu w temperaturze 360^0 i ciśnieniu ok. 700 atm. Dobrym katalizatorem okazały się w tym wypadku tlenki azotu.

Nitrowanie pochodnych metanu.

W ostatnich latach były prowadzone prace na Uniwersytecie Lwowskim jak też i w Ameryce nad bezpośrednim nitrowaniem propanu i butanu przy pomocy tlenków azotu NO_2 przy wysokich temperaturach. Temperatury te były w ten sposób regulowane, by uniknąć dysocjacji tlenków azotu a tym samym ograniczyć możliwość reakcji utleniających. Otrzymane na tej drodze nitrozwiązki charakteryzują się znaczną stabilnością i zdolnością rozpuszczania tłuszczów, wosków i t. p. Mononitrozwiązki są płynami o małej gestości, podczas gdy dwunitrozwiązki nabierają już charakteru oleistego. Niestety nie są one ciałami wybuchowymi.

Eter dwuizopropylowy.

W Ameryce otrzymuje się doskonały dodatek do benzyn lotniczych podwyższający wybitnie własności antidetonacyjne przez odpowiedni rozkład propanu.

Synteza cyklopropanu.

Cyklopropan jest bardzo dobrym środkiem znieczulającym. Synteza polega na chlorowaniu propanu. Otrzymany 1, 3- dwuchloropropan poddaje się redukcji przy pomocy pyłku cynkowego i w ten sposób dochodzi się do cyklopropanu.

Polimeryzacja butadienu

$CH_2 = CH - CH = CH_2$ przy pomocy metalicznego sodu prowadzi do sztucznego kauczuku.

Podane wyżej możliwości produkcyjne, różnorodność zastosowania w przemyśle i możliwość obszernej przeróbki chemicznej otwierają szerokie pole do dalszych badań w tym kierunku.

Inż. ALEKSANDER UDRYCKI

Dotychczasowy stan badań nad otrzymaniem wyższych węglowodorów z metanu

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Zagadnienie racjonalnego zużycia surowców krajowych, posiadające doniosłe znaczenie gospodarcze, rozciąga się również na zużycie gazu ziemnego, a przede wszystkim jego głównego składnika — metanu. Polska posiada — jak wiadomo — bardzo duże zapasy tego gazu zużywanego prawie wyłącznie do celów opałowych. Wysoka kaloryczność metanu, w ogólności gazu ziemnego predystynuje go do roli surowca energetycznego i nie można kwestionować celowości zużywania go do celów opałowych w przemyśle, zwłaszcza w braku innej możliwości jego zużycia. Z drugiej jednak strony, stały spadek produkcji ropy naftowej w Polsce, zmusza nas do szukania zastępczego surowca na wypadek znaczniejszego zapotrzebowania materiałów pędnych. Takim surowcem może się stać gaz ziemny, który teoretycznie daje możności otrzymania paliwa motorowego, jakościowo nawet lepszego od otrzymywanych z ropy naftowej.

Pominąć muszę omówienie wszystkich możliwości przeróbki chemicznej metanu, gdyż jest to temat nadzwyczaj obszerny; zatrzymam się jedynie nad krótkim przedstawieniem metod, dążących do otrzymania na drodze termicznej, przez rozkład termiczny węglowodorów płynnych.

Rozkład termiczny ma na celu rozbicie drobiny metanu przez jego dysocjację i syntezę z otrzymanych rodników benzolu i wyższych węglowodorów aromatycznych lub gazów o dwu lub więcej atomach węgla, jak np. etylen, lub acetylen i następnie ich dalszą polimeryzację. Synteza

wyższych węglowodorów na drodze pośredniej przez przemianę uprzednią metanu na gaz wodny i dalej znaną syntezę Fischer-Tropscha, jest już zagadnieniem innym — zbyt szerokim, aby w krótkim referacie go również poruszyć.

Teoretycznie istnieje możliwość jak już wspomniałem — syntezy wyższych węglowodorów z najprostszego ich przedstawiciela, w praktyce jednak osiągnięte wyniki (na skalę laboratoryjną) są jeszcze dalekie od realizacji technicznej. Metan zajmuje między wszystkimi związkami węgla miejsce specjalne gdyż jest to związek nie tylko najprostszy, ale równocześnie najodporniejszy na działanie chemiczne. Przerwanie wiązania między atomem węgla, a którymkolwiek z 4-ch atomów wodoru, wymaga bardzo dużych energii, gdyż posiada on ze wszystkich połączeń węgla największe ciepło tworzenia się z elementów. Z tego też powodu spotyka się metan przy termicznym rozkładzie prawie wszystkich połączeń organicznych i to zarówno w przyrodzie, jak i w technice.

Próby termicznego rozkładu metanu, ujęte literaturowo, datują się od czasów Berthelot'a z r. 1862, który wiele się tym zagadnieniem zajmował i stwierdził możliwość otrzymania na tej drodze zarówno benzolu jak i acetylenu.

Pomijając cytowanie całego szeregu prac dalszych zatrzymam się na teoretycznych badaniach Mayer'a i Altmayer'a z r. 1907, w których zbadano przebieg dysocjacji termicznej metanu. Prace te służą do dziś dnia jako dane podstawowe przy wszelkich eksperymentach na ten temat.

Wykres 1-szy.

Z przedstawionego wykresu 1 widać, że metan zaczyna dysocjować już w temp. 300^0, a w 850^0 cały jest prawie rozłożony czyli, że powyżej tej temperatury metan nie może istnieć, w stanie oczywiście statycznym. W 850^0 osiąga dysocjacja metanu równowagę końcową i produktami istniejącymi są węgiel i wodór.

Dysocjacja metanu przebiega stopniami, wg schematu ułożonego poniżej:

1. $CH_4 + H \rightarrow CH_3— + H_2 — 20$ Kal.
2. $CH_3— + H \rightarrow CH_2{=} + H_2 + 43$ Kal.
3. $CH_2{=} + H \rightarrow CH{\equiv} + H + 10$ Kal.
4. $CH{\equiv} + H \rightarrow C$ para $+ H_2 \pm 0$ Kal.

Możemy przyjąć inny schemat rozpadu, w efekcie jednak będziemy mieli końcowe równanie sumaryczne.

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 — 20 \text{ Kal},$$

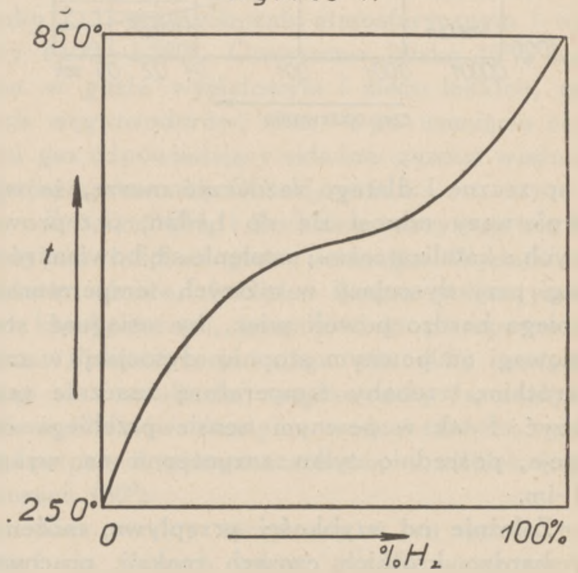
po opuszczeniu stopni pośrednich, w których tworzą się rodniki: metylenowy, metenowy i metinowy, mogące dalej reagować czy to z wodorem atomowym, czy też między sobą, dając przez polimeryzację wyższe węglowodory. W myśl reakcyj sumarycznych:

5. $2\ CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2 — 14$ Kal.
6. $2\ CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2 — 56$ Kal.
7. $2\ CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 — 91$ Kal.
8. $2\ CH_4 \rightarrow {}^1/_3\,C_6H_6 + 3H_2 — 42$ Kal.
9. $2\ CH_4 \rightarrow 2\ C + 4H_2 — 41$ Kal.

Ilości ciepła przedstawione w powyższych równaniach są ilościami wypadkowymi z obliczeń teoretycznych.

Reakcje 2 i 3 są egzotermiczne i wobec wodoru łatwo zachodzą i z rodnika CH_3 — tworzy

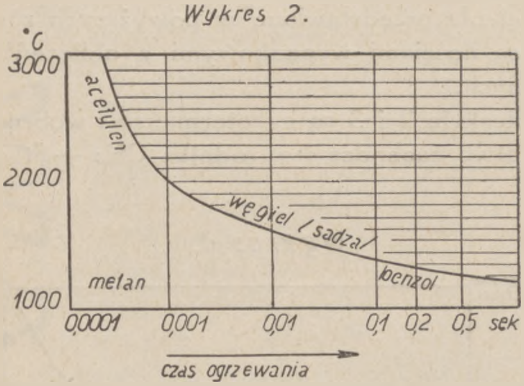
Wykres 1.



się $CH_2 =$ i w końcu $CH \equiv$. Tłumaczą one zarazem trudności w otrzymywaniu przy syntezach tego rodzaju węglowodorów typu parafinowego i olefinów a łatwość powstawania bezolu i naftalenu w temperaturach niższych, acetylenu zaś w wyższych. Ilustrują to częściowo reakcje 7 i 8, które przebiegają bez wątpienia z największymi wydatkami. Przesunięcie wydatków na korzyść benzolu czy acetylenu będzie zależyć od temperatury i szybkości przepływu gazu przez strefę ogrzaną. Przy wolniejszych szybkościach przepływu, a więc przy dłuższym czasie reakcji, rodniki metinowe polimeryzują się na benzol i wyższe węglowodory aromatyczne, czemu również sprzyja niższa temperatura (1100—1200^0 przy szybkościach maks. 0,01 sek). W wyższych temperaturach i przy większych chyżościach przepływu tworzy się głównie acetylen, przy czym istnieje zależność między tymi parametrami i przekroczenie np. temperatury granicznej przy pewnej chyżości przepływu powoduje rozkład metanu na węgiel i wodór, względnie zmniejsza wydatki i metan wolniej ulega przemianie.

Zależność tę wyraźnie ujmuje przedstawiony poniżej wykres 2. Krzywa linia odgranicza warunki, w których osiąga się optimum reakcji bez wydzielania się węgla, więc przed zupełnym rozpadem metanu.

Porównując wykres ten z wykresem Mayer'a i Altmayer'a może się nasuwać wrażenie, że są



one sprzeczne i dlatego zaznaczyć muszę, że wykres pierwszy odnosi się do badań, przeprowadzanych z katalizatorami; ustalenie się bowiem równowagi przy dysocjacji w niższych temperaturach przebiega bardzo powoli więc, by osiągnąć stan równowagi na pewnym stopniu dysocjacji w czasie krótkim, trzebaby temperaturę znacznie podwyższyć. I tak w pewnym sensie przebiega dysocjacja, pośrednio tylko zaznaczona na wykresie II-im.

Zależnie od szybkości przepływu, możemy, przy bardzo krótkich czasach reakcji, pracować przed osiągnięciem stanu równowagi ostatecznej, więc przed zupełnym rozpadem metanu na węgiel i wodór w temp. bardzo wysokich, np. 2000°. Oczywiście, że w tych temperaturach tworzyć się mogą jedynie połączenia termiczne bardzo trwałe, jak np. acetylen.

Acetylen zajmuje stanowisko bardzo ciekawe pod względem trwałości termicznej. Zjawia się on w gazach poreakcyjnych dopiero w 750°, w której to temperaturze wg Mayer'a i Altmayer'a 85% C_4 ulega rozpadowi. W 900° rozpad ten jest zupełny, a w 1500° nie może metan istnieć, gdy tymczasem ostatnia temperatura jest optymalna dla wydatków acetylenu. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu różnic między szybkościami, z jakimi obie reakcje przebiegają w połączeniu z gwałtownym schłodzeniem i pewnym „zamrożeniem" reakcji w myśl zasady Decille'a. W ten sposób nie dopuszczcza się do dalszej dysocjacji metanu i wstecznej dysocjacji utworzonych proproduktów.

Ze wszystkich reakcyj przebiega 7. z największą adsorbcją ciepła i to nam wyjaśnia dlaczego acetylen tworzy się w wysokich temperaturach, które wpływają na korzystniejszy wydatek reakcji, przebiegającej z większą adsorbcją ciepła.

Do tego krótkiego omówienia najważniejszych momentów syntezy acetylenu na tej drodze, należy dorzucić jeszcze kilka uwag: z prawa działania mas wynika, że tworzący się wodór przy dysocjacji wpływa niekorzystnie na wydatki acetylenu (koncentracja acetylenu jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia wodoru w gazie reakcyjnym).

1. $\frac{[CH_4]^2}{[C_2H_2][H_2]} = K_1$ 2. $\frac{[CH_4]}{[H_2]^2} = K_2$

Równocześnie jednak, im więcej wodoru gaz zawiera, tem trudniej wydziela się węgiel, czyli utrudnia się zupełną dysocjację do węgla i wodoru (wzór 2).

Napozór problem syntezy czy to acetylenu czy innych węglowodorów z metanu wydaje się prosty, jeżeli jednak weźmiemy pod uwagę wpływ parametrów, a więc: temperatury, szybkości reakcji (przepływu), ciśnienia i katalizatorów, sprawa będzie przedstawiać się bardziej skomplikowanie.

Przede wszystkim syntezę taką podzielić musimy na dwa stadia:

1. dysocjacja metanu,
2. polimeryzacja rodników.

W stadium 1-ym, w którym następuje zwiększanie objętości gazu, będzie korzystnie wpływać zmniejszanie ciśnienia, wysoka temperatura i większa chyżość przepływu. Katalizatory, przesuwające szybko równowagę do końcowego punktu — do wytworzenia produktów stabilnych, są, jak stwierdzono, szkodliwe w tym stadium reakcji. Natomiast w części drugiej syntezy sprzyjać będzie wyższe ciśnienie, niższa temperatura i wolniejszy przepływ.

Katalizatory sprzyjają polimeryzacji, co jest rzeczą znaną. Pogodzenie tych warunków, przy wykorzystaniu ich optymalnego wpływu jest eksperymentalnie bardzo trudnem, gdyż wymaga aparaturowego opanowania przynajmniej 6-ciu zasadniczych parametrów (jeśli pominiemy katalizatory) dla dwu oddzielnych reakcyj, przebiegających jednak prawie równocześnie.

Otrzymane w opublikowanych pracach wydatki są na razie nikłe i wskazują zwłaszcza przy syntezie benzolu na trudności z jakimi się tu należy liczyć i robią wrażenie, że są to raczej resztki z reakcji, która bezwątpienia przebiega — ale nie potrafimy jej opanować.

Najlepszymi wydatkami acetylenu i innych węglowodorów mogą się poszczycić autorzy prac wykonanych pod kierunkiem Fr. Fischera w Kaiser Wilhelm Institut w Berlinie, oraz Amerykanie: Wheeler, Grandon, Rall, Smith i inni.

Syntezę benzolu wykonywano w rurze z masy Pytagorasa, ogrzewanej w piecu elektrycznym, przez którą przepuszczano metan z różnymi szybkościami, następnie gazy poreakcyjne szybko schładzano, wykraplano lub adsorbowano na węglu aktywnym, a gazy analizowano. W wyniku najlepszych prób Fischer i jego współpracownicy w temper. 1190^0, przy szybkościach przepływu 0,01 sek., otrzymali z 1 m^3 metanu: 63 gr. oleju lekkiego wrzącego do 200^0 i 12 gr. cięższego, (głównie naftalen i wyższe weglow. aromatyczne), oraz 41 gr. etylenu + acetylen. (3,2°/₀ w gazie poreakcyjnym). Ogółem otrzymali 116 gr. węglowodorów wyższych.

Kilkakrotna recyrkulacja gazu podwyższa oczywiście wydatki w przeliczeniu na użyty metan.

Wyniki Grandow'a, Smitha i Rall'a pokrywają się prawie z wynikami Fischer'a. Otrzymali oni z 1 m^3 metanu 39 gr. oleju lekkiego, (głównie benzolu) i ok. 40 gr. oleju ciężkiego, oraz 48 gr. etylenu + acetylen. Razem około 127 gr.

Teoretycznie możnaby otrzymać z 1 m^3 okrągło 630 gr. benzolu, czyli przeliczając obecnie otrzymywane wyniki, przyjmując, że połowa utworzonych płynnych węglowodanów jest benzolem otrzymamy niespełna 6,5°/₀ wydatku teoretycznego. Gaz pozostały posiada oczywiście wartość i może służyć do różnych celów.

Nieco korzystniej przedstawia się synteza acetylenu. Można ją przeprowadzić (oczywiście mowa tu na razie o skali laboratoryjnej) albo w aparaturze identycznej z poprzednią, albo przez działanie na metan cichymi wyładowaniami elektrycznymi, w łuku elektrycznym itp., w ogólności w aparaturze umożliwiającej uzyskanie wysokich temperatur i przeprowadzenie gazu z dużymi chyżościami przepływu. Wiele prac wykonywano pod zmniejszonym ciśnieniem (20—50 mm Hg) uzyskując korzystniejsze wydatki. Przy użyciu metody wyładowań elektrycznych między elektrodami (napięcie 10 000 volt) i przy 20 mm Hg, uzyskano 9,5°/₀ acetylenu w gazie wyjściowym, otrzymując z 1 m^3 metanu 450 l acetylenu przy zużyciu energii 13,5 KWh (efekt użyteczny wynosił 16°/₀). Porównując koszt zużycia energii na 1 m^3 acetylenu, otrzymanego przez syntezę karbidu (13 KWh) otrzymamy dwukrotnie większe jej zużycie.

Teoretycznie z 2 moli metanu można otrzymać 1 mol acetylenu i 3 mole wodoru, przy zużyciu energii 45 Kal na 1 (mol) C_2H_2 czyli, na 1 m^3 acetylu, wypadałoby 4,7 KWh. Odpowiadałoby to 36°/₀ energii, zużytej na otrzymanie 1 m^3 acetylenu przez syntezę karbidu przy czym otrzylibyśmy dodatkowo 3 m^3 wodoru. Są to oczywiście cyfry nieosiągalne, wskazują jednak, że gdyby reakcja przebiegała z wydatkiem 30—40°/₀-ym, mogłaby konkurować z syntezą karbidu, jeśliby się chciało tą drogą otrzymywać acetylen.

Dla uzupełnienia kilka słów o syntezie acetylenu, przez niezupełne spalanie metanu w tlenie, w rurach ogrzanych. Metan + tlen, zmieszano w stosunku 2:1, przy ciśnieniu atmosferycznym i temp. rury 1 100—1 200°. Otrzymano blisko 10°/₀ acetylenu w gazie wyjściowym i nieco lekkich, płynnych węglowodorów, oraz — po usunięciu ecytylenu gaz odpowiadający składem gazowi wodnemu, w którym stosunek $CO:H_2 = 1:2$.

Z 5,5 m^3 CH_4 i 3 m^3 tlenu otrzymuje się 1 m^3 acetylenu i 8,5 m^3 gazu wodnego. Wydatki stosunkowo dobre. Acetylen można polimeryzować nad katalizatorami, bezpośrednio po opuszczeniu pieca. Polimeryzacja ulega ok. 40°/₀ acetylenu, dając w rezultacie węglowodory aromatyczne i nieco olefinów. Acetylen można również wymyć z gazu poreakcyjnego acetonem, w niskich temperaturach (80°).

Gaz wodny otrzymany w ten sposób może służyć do różnych celów, przede wszystkim do syntezy benzyny metodą Fischer'a.

W tym krótkim zestawieniu podano jedynie encyklopedyczne dane o tym nadzwyczaj skomplikowanym zagadnieniu, które dotychczas nie znalazło właściwego rozwiązania.

Bliższe szczegóły znajdują się w literaturze, która — zwłaszcza w latach ostatnich — wzbogaciła się w wiele cennych prac, omawiających ten temat zarówno ze strony teoretycznej, jak i praktycznej; temat to bardzo ciekawy z różnych powodów, mogący w razie pomyślnego rozwiązania stworzyć bardzo aktualny dział pracy chemicznej.

Inż. DAWID BADIAN i Inż. LESZEK HOZER

Niewyzyskane źródła lekkich węglowodorów

Przy fabrykacji gazoliny z gazów ziemnych właściwym zadaniem jest wydzielenie z gazu węglowodorów cięższych, od n-butanu w górę, stanowiących gazolinę techniczną. O ile z gazoliną wydzielały się z gazu równocześnie i lżejsze węglowodory, jak etan, propan, izobutan i nadmiar butanu, były one do niedawna traktowane jako szkodliwy balast i starano się je usuwać na różne sposoby. Jak bowiem wiadomo, obecność tych niskowrzących składników w gazolinie powoduje

przy magazynażu, transporcie i użyciu niewspółmierne straty. Przed niewielu laty zaczęto stosować dla stabilizacji gazoliny kolumny rektyfikacyjne, w których obok produktu głównego, tj. gazoliny o małej prężności pary, otrzymujemy skroplone lekkie węglowodory lub ich mieszanki, zwane gazolem, eteryną lub płynnym gazem. Produkty te zdobywają sobie coraz szerszy rynek zbytu, na razie jako specjalne paliwo; w miarę rosnącej konsumcji zjawia się możliwość, że dotychczasowe źródło ich produkcji — stabilizacja gazoliny — nie zaspokoi rynku i okaże się potrzeba zdobycia nowych źródeł.

W referacie niniejszym chcemy zwrócić uwagę na obfity rezerwoar tych „płynnych gazów", jakim są gazy ziemne już po odgazolinowaniu (suche), z wszystkich naszych fabryk gazoliny. Gazy te zawierają znaczne ilości lekkich węglowodorów, które dziś marnotrawnie spalamy w kotłowniach, otrzymując za nie... niecałe 2 grosze za kilogram. Ilości ich są znacznie większe, niż to, co uzyskujemy przy stabilizacji gazoliny surowej. Dla przykładu podajemy 4 analizy gazu odgazolinowanego, wykonane metodą Podbielniaka. Trzy pierwsze odnoszą się do gazoliniarni węglowej w różnych porach roku (zima, wiosna i lato) a więc przy różnych warunkach adsorpcji gazoliniarni; drugą możemy uważać za średnią. Czwarta analiza odnosi się do gazu odchodzącego z gazoliniarni olejowej; próbka nabrana w kwietniu, a zatem najprawdopodobniej również w warunkach średnich.

Tabela I.

Analizy gazu odgazolinowanego.

	w %/% obiętościowych I.	II.	III.	IV.	gramów na metr sześcienny czystego gazu			
Powietrze	29,10	39,60	17,2	9,0				
Metan	57,06	47,28	64,2	63,7				
Etan	6,87	5,91	6,6	16,5	130	131	107	243
Propan	5,28	5,74	8,4	9,4	147	187	199	203
i-butan	0,68	1,10	3,6	0,9	25	47	112	26
n-butan	1,01	0,37	3,6	0,5	37	16	112	13
gęstość czystego gazu					0,692	0,714	0,732	0,752

Jak widzimy, zawartość propanu i butanu łącznie wynosi od 209 do 311 gramów w metrze sześciennym. To też pierwszym pytaniem, jakie się nasuwa jest, dlaczego gazoliniarnie nie chwytają tych składników i czy dałoby się tak nastawić ruch, ażeby wraz z gazoliną zaadsorbować także i gazol możliwie kompletnie.

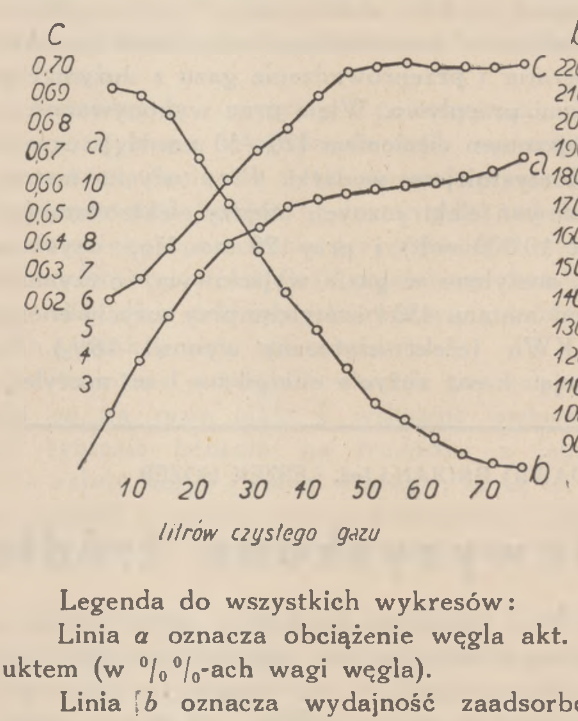
Próby w tym kierunku były robione. Zmniejszano obciążenie węgla przy nasycaniu aż do 4%, starano się utrzymywać jego aktywność na poziomie możliwie wysokim przez należyte suszenie, przez regenerację lub wymianę na świeży węgiel, jednak uzyskane rezultaty nie były zadowalające. Poniżej 5—6% obciążenia węgla przy adsorpcji nie opłaca się schodzić, gdyż uzyskane nadwyżki produktów nie opłacają rosnących kosztów pary do destylacji, zużycia węgla i całego urządzenia. Tę niekompletną adsorpcję gazolu powoduje zapewne fakt, że przy adsorpcji gazoliny następuje silne rozgrzanie się węgla, dochodzące do 50° C, a gorący węgiel słabo chłodnie butan i propan.

Najprostszą koncepcją do rozwiązania tego problemu wydaje się „odgazolowanie" gazu przez powtórne przepuszczenie go przez węgiel aktywny, oczywiście po należytym schłodzeniu i uwolnieniu od wody. Chcąc zbadać możliwości techniczne takiego rozwiązania, przeprowadziliśmy kilka doświadczeń w laboratorium i w skali półtechnicz, nej, których wyniki pokrótce podajemy. Jako materiał wyjściowy służył nam gaz odgazolinowany o składzie II (tablica I), do doświadczeń półtechnicznych (doświadczenia 4 i 5) gaz o gęstości 0,725, o składzie zbliżonym do III.

Doświadczenie I. Układ aparatury: Zbiornik na 100 litrów gazu badanego, zegar gazowy Junkersa, osuszka z $CaCl_2$, adsorber zawierający 55,25 gr. suchego węgla Bayera. Przepuszczamy gaz w tempie 1 litra na minutę, po każdych 5 litrach ustalamy przyrost wagi węgla. Równocześnie nabieramy próbki gazu za adsorberkiem i mierzymy jego gęstość.

Wyniki tego doświadczenia ułożyliśmy w wykres I.

Wykres 1.



Legenda do wszystkich wykresów:

Linia *a* oznacza obciążenie węgla akt. produktem (w %-ach wagi węgla).

Linia *b* oznacza wydajność zaadsorbowanego produktu (gazolu) w gramach na metr sześcienny badanego gazu (czystego).

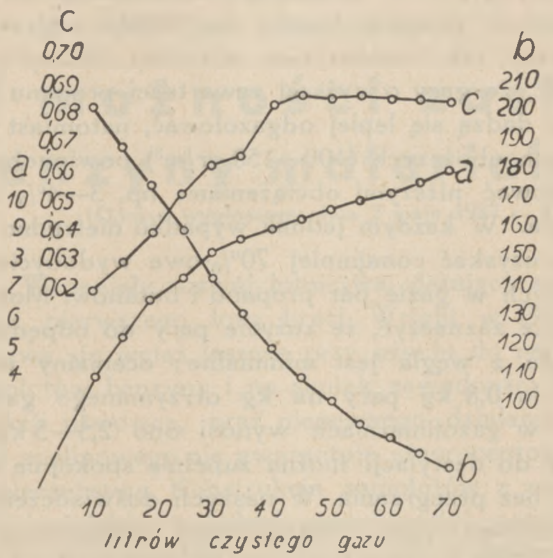
Linia *c* oznacza gęstość gazu po przejściu przez węgiel (w odniesieniu do powietrza = 1).

Linia *d* oznacza gęstość par gazolu, wydestylowanych z węgla po adsorbcji (w odniesiesieniu do powietrza = 1).

Skala do każdej linii jest opatrzona odpowiednią literą.

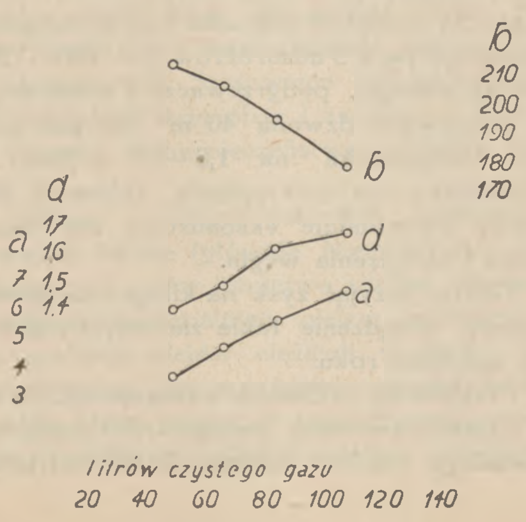
Doświadczenie 2. (Wykres 2). Wszystko jak w dośw. 1. z tą różnicą, że węgiel aktywny został uprzednio umyślnie zawilgocony 6,1%-ami wody.

Wykres 2.



Doświadczenie 3. (Wykres 3). Układ aparatury: Zegar gazowy Junkersa, osuszka z $CaCl_2$ i adsorber z zawartością 286 gramów suchego węgla. Gaz, pobierany wprost z rurociągu, przepływa w tempie 2 litrów na minutę. Po przepuszczeniu 46 litrow czystego gazu przerywamy nasycanie i wydestylowujemy parą wodną zaadsorbowane gazy z węgla. Zbieramy je w dzwonie, mierzymy ilość i ciężar gatunkowy. Doświadczenie

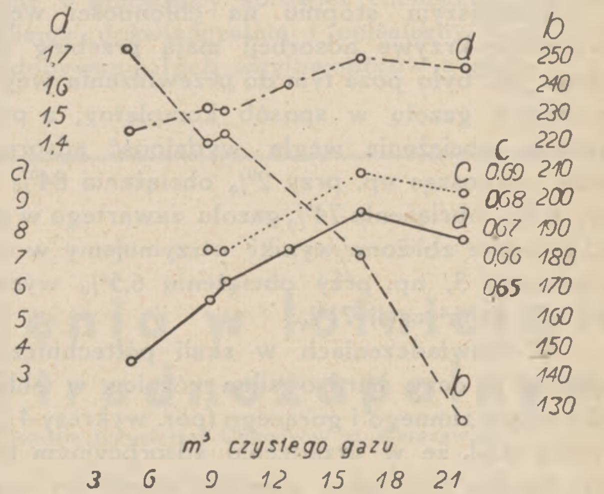
Wykres 3.



powtarzamy analogicznie kilka razy, nasycając węgiel kolejno coraz silniej.

Doświadczenie 4. (Wykres 4). Skala półtechniczna. Układ aparatury: *a*) Doprowadzenie gazu

Wykres 4.

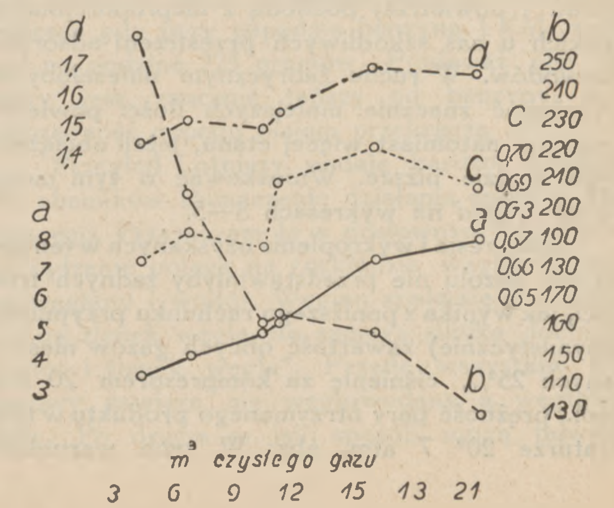


z rurociągu opałowego, zaopatrzone w dyszę dla pomiaru ilości gazu oraz aspirator do brania próbek; *b*) adsorber zawierający 35 kg węgla aktywnego; *c*) przy okresie destylacji czynny jest przegrzewacz pary, za adsorberem zaś chłodnica dla destylatu i zbiornik 3 m³ napełniony wodą, na zbieranie par gazolu. Gaz do nasycania przepływa w tempie 0,2 m³/min. pod ciśnieniem atmosferycznym (dławienie przepływu przed adsorberem). Po nasyceniu oddestylowujemy adsorber parą przegrzaną do 200°, schłodzone gazy zbieramy w zbiorniku, mierzymy ich ilość i ciężar gatunkowy oraz w jednym wypadku analizujemy na „Podbielniaku" (Tablica II).

Po ukończeniu destylacji przepuszczamy przez węgiel zimne powietrze (ok. 100 m³) aż do ostudzenia węgla.

Doświadczenie 5. (Wykres 5). Układ i postępowanie jak w doświadczeniu 4. z tą jedynie

Wykres 5.



różnicą, że po destylacji nie chłodzimy węgla powietrzem, lecz wprost na gorący węgiel puszczamy gaz do powtórnego nasycania.

Dyskusja wyników:

Z porównania wykresów 1 i 2 widzimy, że obciążenie węgla 6,1%-ami wilgoci nie odbiło się w znaczniejszym stopniu na chłonności węgla i wszystkie krzywe adsorbcji mają przebieg podobny. Jak było poza tym do przewidzenia węgiel nie chłonie gazolu w sposób kompletny, a przy wzroście obciążenia węgla wydajność adsorpcji spada, wynosząc np. przy 2% obciążenia 84% — przy 6,6% obciążenia 74% gazolu zawartego w gazie. Zupełnie zbliżone wyniki otrzymujemy w doświadczeniu 3, np. przy obciążeniu 6,5% wydajność 177 gr/m³ czyli 71%.

W doświadczeniach w skali półtechnicznej rzuca się w oczy bardzo silna różnica w chłonności węgla zimnego i gorącego (por. wykresy 4 i 5). Wynika stąd, że w urządzeniu adsorbcyjnym byłoby bardzo korzystne oziębiać węgiel do możliwie niskiej temperatury, ażeby móc pracować wysokimi obciążeniami. Przy obciążeniu 5,5% uzyskuje się wydajność 219 gr/m³ (wykres 4) co w porównaniu z ocenianą zawartością 300 gr/m³ czyni 73%-ową sprawność adsorbcji. Skład otrzymanych par gazolu oznaczony na „Podbielniaku" podajemy w Tabeli II.

Tabela II.

Skład gazu odpędzonego z węgla aktywnego.

Powietrza i metanu	23%	objęt.
Etanu	2%	„
Propanu	33%	„
i-butanu	20,8%	„
n-butanu	20%	„
Pentanów	1,2%	„
Gęstość mieszanki	1,57 (powietrze = 1).	

Próbka do tej analizy została pobrana przy obciążeniu węgla 7,2%, a więc przy zbyt silnym nasyceniu. Temu należy przypisać obfitość butanów a uderzająco niską wartość etanu. Inne gazy (metan i powietrze) pochodą z nieproporcjonalnie wielkich u nas szkodliwych przestrzeni adsorbera przewodów. W ruchu fabrycznym należałoby się spodziewać znacznie mniejszych ilości powietrza i metanu, natomiast więcej etanu, jeżeli obciążenie węgla będzie niższe. Wnioskować o tym można z krzywych *d* na wykresach 3—5.

Kompresja i wykroplenie uzyskanych w ten sposób par gazolu nie przedstawiałyby żadnych trudności, jak wynika z poniższego rachunku przyjmijmy: (pesymistycznie) zawartość obcych gazów nieskraplanych 25%, ciśnienie za kompresorem 20 atm. absol., prężność pary otrzymanego produktu w temperaturze 20° 7 atm. abs. W tych warunkach skropleniu ulegnie 82,1% gazolu zawartego w początkowej mieszance, reszta tj. 17,9% pozostanie w formie pary wraz z obcymi gazami („gazy dzikie"), gazy te można zmieszać z gazem wyjściowym i w ten sposób uniknąć zupełnie wszelkiej straty propanu i butanu.

Zdaniem naszym adsorbcję powinno się prowadzić do 4—5% obciążenia węgla. Ażeby zwiększyć ciśnienie cząstkowe gazolu, lepiej będzie dzie trzymać adsorber pod ciśnieniem, choćby takim jakie mamy do dyspozycji w rurociągu tłoczącym. Gdy bowiem przy adsorbcji gazoliny ciśnienie gra rolę stosunkowo nieznaczną, to przy adsorbcji propanu będzie ono miało wpływ tak znaczny, jak i temperatura adsorbcji. Należy oczekiwać, że gazy o wyższej zawartości propanu i butanu dadzą się lepiej odgazolować, natomiast przy gazach uboższych (100—150 gr/m³) powinnoby się pracować niższymi obciążeniami np. 3—4% wagi węgla. W każdym jednak wypadku nietrudno będzie uzyskać conajmniej 70%-owe wydobycie zawartych w gazie par propanu i butanów. Możemy jeszcze zaznaczyć, że zużycie pary do odpędzania gazolu z węgla jest minimalne; oceniamy je na 0,5 do 0,8 kg pary na kg otrzymanego gazolu, gdy w gazoliniarniach wynosi ono 2,5—5 kg/kg. Pary do destylacji można zupełnie spokojnie używać bez przegrzania. W naszych doświadczeniach używaliśmy tylko dlatego pary przegrzanej, że nie mieliśmy do suszenia węgla gorącego powietrza.

Opisane nasze doświadczenia i uzyskane cyfry nie roszczą sobie pretensji do analitycznej dokładności i możnaby je w wielu względach uzupełnić. Nie mniej na ich podstawie można z dużą pewnością poczynić pewne przeliczenia, jak np. Gazoliniarnia średniej wielkości, mająca 15 m³/min gazu odgazolinowanego, może z niego wyprodukować teoretycznie 162 000 kg na miesiąc gazolu, przy zawartości propanu i butanu w gazie 250 gr/m³. Jeśli liczyć bardzo ostrożnie tylko 66%-ową sprawność adsorbcji, prokukcja wyniesie 107 ton na miesiąc. Do produkcji potrzeba byłoby urządzenia, składającego się z 3 adsorberów po 1000—1200 kg węgla aktywnego, podgrzewacza i chłodnicy dla gazu suszącego, dzwona 40 m³ dla par gazolowych, kompresorka na 1,2—1,5 m³/min wraz z chłodniczką dla wykraplania, zbiornika na gazol oraz ewentualnie ekshaustora dla lepszego suszenia i chłodzenia węgla.

Gdyby przyjąć zysk na kilogramie produktu 10 groszy, urządzenie takie zamortyzowałoby się przed upływem roku.

Przybliżony rachunek wykazuje też, że w gazach odgazolinowanych samego tylko zagłębia borysławskiego tracimy rocznie 20 000 ton propanu

i butanu (100 000 000 m^3 gazu po 200 gramów), z których conajmniej połowa dałaby się wyłowić i zużytkować jako cenne paliwo specjalne lub surowiec chemiczny, np. do produkcji chloroproduktów, do syntezy paliw płynnych lub do otrzymywania etylenu i innych olefinów.

S t r e s z c z e n i e.

Gaz ziemny po wykropleniu gazoliny zawiera jeszcze duże ilości (200—300 gr/m^3) propanu i butanu. Węglowodory te, dotychczas spalane pod kotłami, można z łatwością wyłowić przez adsorbcję węglem aktywnym. W samym tylko Zagłębiu Borysławskim możnaby w ten sposób uzyskać jeszcze najmniej 10 000 ton rocznie tych węglowodorów, stanowiących cenne paliwo specjalne i obiecujący surowiec chemiczny. Opracowaliśmy doświadczalnie i opisaliśmy sposób do wydobywania tych węglowodorów z gazu.

Inż. EUGENIUSZ RAMOTOWSKI,
Warszawa

O możności zastąpienia w lotnictwie benzyny materiałami trudnozapalnymi

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Wspaniały rozwój lotnictwa, datujący się od czasu pierwszego lotu braci Wright w 1903 r. odbywa się wciąż jeszcze przy użyciu do napędu samolotów benzyny i na skutek zawodności konstrukcji płatowca, oraz niepewnego działania silnika spalinowego nie gwarantuje stuprocentowego bezpieczeństwa. Konstrukcja samolotów z zasady musi być lekka, a jednak mocna, gdyż narażona jest na działanie bardzo dużych sił, o zmiennym natężeniu i kierunku. Stosowanie stopów metalowych zwiększyło stopień bezpieczeństwa kadłuba płatowca, chociaż wciąż jeszcze konstruktorzy samolotów żądają od chemików-metalurgów coraz lepszych materiałów.

Silnik spalinowy, mimo dużego postępu w budowie, wciąż jeszcze posiada zasadnicze wady: zawodny gaźnik i często niepewnie działające zapalanie. Wystarczy niewielkie zapchanie się dyszy, bądź zanieczyszczenie świec, lub zapchanie rurki oliwnej, żeby silnik stanął i płatowiec runął, czasami zapalając się już w powietrzu, a bardzo często przy zderzeniu z ziemią. Posiadanie dużej ilości łatwozapalnej benzyny grozi zawsze pożarem. Stosowanie benzyny przysporzyło lotnictwu dużo ofiar i zwiększa o kilkadziesiąt procent niebezpieczeństwo podróży powietrznej.

Dlatego w ciągu ostatnich dziewięciu lat pracowano usilnie (głównie Niemcy) nad dostosowaniem do celów lotnictwa silnika Diesla, pędzonego trudnozapalnym olejem gazowym. Jednak spalanie olejów ciężkich w silniku Diesla uwarunkowane jest sprężeniem powietrza do 35 atmosfer, które powoduje nagrzanie się powietrza powyżej 600^0 i umożliwia spalenie wtryśniętego pompką oleju. Wysoki spręż wymaga b. solidnej, a co za tym idzie cieżkiej budowy silnika, którego zbyt duża waga jest zasadniczą przeszkodą przy stosowaniu go w lotnictwie.

Dlatego też z dużym zainteresowaniem konstruktorzy silników lotniczych i wytwórcy materiałów pędnych przeczytali w czasopismach (u nas w Przeglądzie Lotniczym z sierpnia r. b.) notatkę, że czechosłowacki inżynier Ferdynand Nemec w dniu 20 marca r. b. odbył 2 godzinny lot na małym płatowcu o 45 konnym silniku, zaopatrzonym w aparat krakujący, umożliwiający napęd silnika olejem gazowym, stosowanym zwykle do napędu silników Diesla. Olej ten w normalnych warunkach jest trudnozapalny i wyklucza możliwość eksplozji w wypadkach lotniczych.

Inżynier Nemec wystartował przy normalnym zasilaniu silnika benzyną i po 3 minutowym locie na benzynie włączył aparat krakujący, zasilany olejem, odłączając zbiornik z benzyną. Lot trwał 2 godziny i wykazał zużycie paliwa wynoszące 175 gramów oleju gazowego na 1-go KM/godz., podczas gdy przy napędzie benzyną 1 KM. zużywał na godzinę 225 gramów. Ponieważ olej gazowy jest znacznie tańszy od benzyny, więc oszczędność napędu olejem przekracza 50%.

Przegląd Lotniczy podaje bardzo wątpliwe dla chemików tłumaczenie działania aparatu krakującego. Przytaczam je w dosłownym brzmieniu: „urządzenie polega na rozkładzie węglowodanów na węglany i wodór. Węglan spala się w urządzeniu na tlenek węgla, do samego silnika dochodzi wodór i tlenek węgla“. Przede wszystkim olej gazowy zawiera nie węglowodany a węglowodory. Po drugie w jaki sposób mogą powstać

węglany ?. W artykule moim ogłoszonym w Przeglądzie Chemicznym pod tytułem „Chemiczne zagadnienie motoryzacyjne“ można znaleźć wyjaśnienie działania tego typu aparatów i opinię o nich prof. politechniki w Charlottenbugu Aufhäusera. Czytelników interesujących się działaniem aparatów krakujących odsyłam do powyższego artykułu. Sam aparat krakujący jest b. mały, waży zaledwie 4 — 7 kg. i daje się w ciągu kilku godzin dostosować do każdego silnika spalinowego. Ważne jest to, że krakowanie przy użyciu własnego silnika nic nie kosztuje, gdyż ciepło gazów spalinowych przeważnie nie jest wyzyskiwane.

Badania nad zastosowaniem ciężkich produktów naftowych do napędu lekkich silników spalinowych prowadzone są w tajemnicy i strzeżone szeregiem patentów.

INŻ. JAN KŁOSIŃSKI

Gazyfikacja pojazdów motorowych

(Odczyt wygłoszony dnia 3 maja 1937 r. na 1-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Zagadnienie stosowania zastępczych materiałów pędnych do pojazdów mechanicznych stało się aktualne we wszystkich niemal krajach Europy, z chwilą rozwoju motoryzacji i związanej z tym konieczności importu benzyny z krajów posiadających jej poddostatkiem. Prócz względów gospodarczych nie małą rolę w tym problemie odgrywa konieczność uniezależnienia się od importu na wypadek jakiegokolwiek konfliktu. Próbkę trudności wynikających z braku odpowiedniej ilości własnych materiałów pędnych doświadczyły na sobie Włochy w czasie zbrojnego konfliktu w Afryce, kiedy dowóz przy zwiększonym zapotrzebowaniu był niedostateczny i ceny wzrastały mimo wszelkich ograniczeń.

Nic też dziwnego, co powszechnie zresztą jest wiadome, że za granicą prowadzone były i są energiczne próby nad stosowaniem zastępczych materiałów pędnych.

W specjalnym pod tym względem położeniu znalazły się Niemcy, w których rozwój motoryzacji przyjął bardzo znaczne rozmiary (Niemcy na dzień 1 stycznia 1937 r. posiadały 1 036 000 pojazdów mechanicznych bez motocykli) i import materiałów pędnych był coraz większy. To też zagadnienie samowystarczalności i pod tym względem jest tam jednym z najważniejszych problemów.

W Anglii mimo dodatnich rezultatów osiągniętych z pojazdami o napędzie gazowym, a specjalnie z autobusami dla komunikacji miejskiej, sprawa ta nie przybrała większych rozmiarów. Tak samo dodatnie próby przeprowadzone we Francji nie zostały uwieńczone większymi sukcesami.

Jedynie Niemcy, zmuszone okolicznościami zaczęły stosowanie na większą skalę zastępczych materiałów pędnych a mianowicie:

a) syntetyczną benzynę,

b) motory na paliwo ciężkie,

c) wreszcie gaz do napędzania motorów pochodzący z różnych źródeł jak:

1. z własnych generatorów na drzewo, węgiel itp., umieszczonych na samych pojazdach, które to rozwiązanie zostało zapoczątkowane we Francji,

2. gaz komprymowany i skroplony otrzymywany przy produkcji syntetycznej benzyny, a mianowicie propan i butan,

3. gazy pochodzące z oczyszczalników ścieków (metan), oraz

4. gazy koksownicze i świetlne.

Zastosowanie tych ostatnich do napędu motorów nie było bynajmniej nowością techniczną. Pierwsze próby stosowania gazu świetlnego do napędu pojazdów mechanicznych były wykonywane w Berlinie w r. 1911 przez inż. Kurta Spiela, ponowione zostały w roku 1918. Poza tym gaz był stosowany podczas wojny światowej w Niemczech do docierania silników w fabrykach motorów dla samochodów i samolotowych gdyż posiada on bardzo cenne właściwości nie rozpuszczania smarów, oraz nie pozostawia zanieczyszczeń w postaci nagaru, szlifującego szkodliwie ścianki cylindra, co dla pierwszych godzin ruchu silnika ma znaczenie zasadnicze, decydując o jego trwałości.

Zastosowanie gazu świetlnego i koksowniczego do pojazdów mechanicznych na większą skalę natrafiało jednak na pewne trudności, stawiano bowiem następujące zarzuty:

1. mały zasięg pojazdów napędzanych gazem (początkowo 80 km.)

2. zmniejszenie nośności pojazdów przez dodatkowe obciążenie butlami stalowymi (ciśnienie dopuszczalne nie przekraczało 150 atm), wreszcie ostatni zarzut

3. spadek mocy silnika.

Dopiero od r. 1935 sprawa zastosowania gazu jako materiału pędnego weszła w Niemczech na właściwe tory, po wejściu w życie rozporządzenia z dnia 10 stycznia 1935 r. dopuszczającego do ruchu na drogach zbiorniki stalowe typu lekkiego na ciśnienie 200 atm. Przez to ciężar butli stalowych wmontowanych w podwozie samochodu zmniejszył się prawie do połowy przy tej samej pojemności użytkowej.

Pozwoliło to na zwiększenie zasięgu wozu ponad 100 km.

Obciążenie 3 tonowego wozu 6-ma butlami o wadze 62 kg każda zmniejsza wprawdzie nośność wozu o 372 kg, to jest o ok. 12%, nie ma to jednak większego praktycznego znaczenia wobec innych zalet.

W ten sposób dwa pierwsze zarzuty stawiane pojazdom zgazyfikowanym, zostały częściowo usunięte.

Wreszcie trzeci stawiany zarzut zmniejszenia mocy motoru o 10 do 15% jak wykazały przeprowadzone w Austrii badania mógłby być usunięty przez zwiększenie kompresji silnika, jednakowoż wymagałoby to znaczniejszej przeróbki silnika i nie pozwalałoby na natychmiastowe uruchomienie tegoż na paliwo płynne.

Spadek jednak mocy silnika zostaje w zupełności wyrównany przez zalety napędu gazem, do których należy zaliczyć prócz oszczędności na kosztach paliwa, wynoszących około 30% także i następujące:

a) łatwe uruchamianie motoru w każdej chwili,

b) brak zaburzeń w gaźniku,

c) większa elastyczność silnika, a przez to samo lepsze przyspieszenie,

d) czystość utrzymywania świec zapalających,

e) oszczędność na smarze, przez nierozpuszczanie tegoż,

f) wreszcie zaletą mającą znaczenie dla miast jest dobre spalanie, przez to minimalna zawartość CO w gazach spalinowych, co specjalnie w ostatnich czasach przez stosowanie ropy naftowej staje się na ulicach miast przykre.

Bardziej może skutecznym bodźcem do gazyfikacji pojazdów mechanicznych, aniżeli zalety powyżej przytoczone, były wprowadzone w Niemczech ulgi podatkowe, obniżenie podatków do połowy dla pojazdów napędzanych gazem, wreszcie rozporządzenie z dnia 4 września 1935 r., w myśl którego wszystkie samorządy zobowiązane były do przerobienia do dnia 30 lipca 1936 r. 75% swoich pojazdów na krajowe materiały pędne.

Wskutkach tych zarządzeń rozpoczęła się ścisła współpraca towarzystw: Verband Deutscher Kraftverkersgesellschaft; Wirtschaftsgruppe Gas und Wasserversorgung; Gesellschaft für die Verwedung heimischer Treibstoffe des Amtes für die Technik i Deutscher Normenausschuss; rezultatem tej współpracy było wydanie wskazówek i przepisów dotyczących budowy stacyj zasilających gazem świetlnym, oraz przepisy dotyczące dostosowania pojazdów mechanicznych do napędu gazem.

Tym samym umożliwiono poszczególnym gazowniom budowę stacyj zasilających na podstawie jednolitych przepisów, bez konieczności przeprowadzania własnych kosztownych prób.

Zastosowanie gazu do napędu pojazdu wymaga odpowiednich urządzeń służących do komprymowania i magazynowania gazu na stacjach zasilających, oraz pewnych uzupełnień w samych pojazdach.

Zasadniczym urządzeniem stacji zasilającej są kompresory, pozwalające na sprężanie gazu do 350 atm. Kompresory te 4 lub 5 stopniowe mogą być albo stałe albo też przewoźne, zmontowane na podwoziach samochodowych. Te ostatnie miały na celu uniknięcie zakupywania kompresorów dla każdej stacji zasilającej; ze względu jednak na to, że kompresory te posiadają mniejszą sprawność, ulegają szybszemu zużyciu, oraz miały małą wydajność, jak również że zastosowano do zasilania stacyj, pomocniczych zbiorników o ciśnieniu 300 atm., transportowanych na podwoziach, kompresory przewoźne zostały wyparte przez kompresory stałe. Jedynie służą one jako rezerwa na wypadek przerw w pracy kompresorów stałych.

Napęd kompresorów stałych może być przez motory gazowe lub przez motory elektryczne. W tym ostatnim przypadku motory elektryczne montowane są ze względu na bezpieczeństwo w oddzielnych pomieszczeniach. Stacje do komprymowania posiadają prócz tego, filtry, gazomierze, urządzenia do chłodzenia gazu po każdym stopniu sprężenia, odwadniacz, oraz zbiorniki do gazu.

Zbiorniki poszczególne posiadają maksymalną pojemność 1 000 litrów oraz nie przekraczają średnicy 660 mm. Gaz komprymowany jest do ciśnienia 350 atm.; do miejsca ładowania przechodzi przez reduktor i zawór bezpiecz. Butle na samochodach posiadają maksymalne ciśnienie 200 atm.

Cała instalacja jak i zbiorniki do gazu badane są na ciśnienie 450 atm.

Stacje posiadające kompresory napędzane motorami elektrycznymi są urządzane jako samoczynne; kompresor rozpoczyna swoją pracę wtedy, gdy ciśnienie w zbiornikach spadnie poniżej 280 atm.

Kompresory budowane są o wydajności od 60 m³ na godz. Wystarcza to przy 6 godz. ruchu kompresora dla 10 do 12 pojazdów średniej wielkości, do 3 ton nośności i przebiegu do 100 km dziennie. Czas napełniania butli na samochodzie wynosi 6 do 7 minut.

Obliczenie ilości oddawanego gazu przez stację zasilającą z powodu braku odpowiednich urządzeń do mierzenia na tak wysokie i zmienne ciśnienia następuje przez pomnożenie wycechowanej urzędowo pojemności butli, wypisanej na każdej z nich — przez różnicę ciśnień w butli ładowanej przed i po napełnieniu.

Sposób obliczenia nie jest absolutnie ścisły, jednak praktycznie wystarczający i przez urzędy dozwolony.

Pojazdy zaopatrzone są w butle stalowe lekkiego typu, 4 do 6 sztuk. Pojemność tych butli wynosi po 53 litry każda, przy ciężarze 62 kg. Prócz tego każdy pojazd posiada odpowiedni zawór redukcyjny i wentyl mieszający.

Początkowe trudności polegały na skonstruowaniu odpowiedniego wentyla redukcyjnego, któryby pracował niezawodnie przy bardzo znacznych różnicach ciśnień oraz wstrząsach, jakie są podczas ruchu pojazdu.

Zagadnienie to zostało obecnie zupełnie rozwiązane, na rynku znajduje się szereg konstrukcyj, działających niezawodnie.

Regulacja wentyla mieszającego zależna jest przede wszystkim od wartości opałowej gazu. Przy wartości opałowej 3 600 kal/m³ stosunek gazu do powietrza wynosi 1 : 3,8, w rezultacie mieszanina posiada 750 kal/m³, co wywiera odpowiedni, wpływ na moc silnika.

W Gazowni Warszawskiej próby nad zastosowaniem gazu do napędu motoru autobusowego były przeprowadzane w roku 1935. Próby te przeprowadzał inż. Zemła. Ze względu jednak na brak odpowiednich urządzeń do sprężania gazu ograniczono się do zbadania działania silnika, oznaczenia zużycia paliwa i mocy silnika. Próby potwierdziły w całej rozciągłości zalety gazu jako paliwa do pojazdów mechanicznych.

Kalkulacja kosztów gazu jako paliwa przedstawia się nie tylko dla Niemiec, ale i dla stosunków w Polsce bardzo korzystnie.

Biorąc pod uwagę, że 1,8 m³ gazu odpowiada 1 kg benzyny, koszt paliwa jest o 30% niższy przy gazie, aniżeli przy benzynie. Różnica ta na korzyść gazu dochodzi nawet do 37,8% na podstawie danych w literaturze fachowej podanych przez gazownię w Hanowerze, gdzie w ruchu na gazie miejskim znajduje się większa ilość samochodów nie tylko miejskich, ale i prywatnych, przyczym gazownia uzyskuje za gaz, nie licząc kosztów komprymowania cenę 0,12 RM za 1 m³.

Koszty komprymowania gazu dla małej stacji o wydajności 60 m³ gazu na godz. przy 8 godzinnym ruchu dziennym, tj. o wydajności 145 000 m³ rocznie, wynoszą przy 10% amortyzacji urządzeń i 5% amortyzacji zbiorników 6,8 feniga na 1 m³, z czego wypada na amortyzację 1,13 feniga i na koszty ruchu 5,67 fen. tj. razem 6,8. Koszt instalacji wynosi około 22 000 RM oraz konieczny wydatek na uzupełnienie do każdego samochodu od 700 do 900 RM.

Biorąc pod uwagę różne ceny energii elektrycznej, wody chłodzącej i kosztów robocizny, koszt ten u nas wynosiłby około 14,3 grosza na 1 m³.

Należy jeszcze dodać, że do roku 1935 włącznie uruchomiono w Niemczech 46 740 samochodów napędzanych gazem, co wynosiło około 6% wszystkich pojazdów mechanicznych, przyczym rok 1936 przyniósł dalsze bardzo znaczne zwiększenie ilości samochodów przerobionych na gaz. Są to wszystko samochody o średniej nośności, nie przekraczającej 3 ton. Przy samochodach cięższego typu stosowany jest przeważnie napęd motorami Diesla, który kalkuluje się znacznie taniej.

W obecnej chwili „Gaz jako materiał pędny dla motorów automobilowych znajduje w Niemczech coraz szersze zastosowanie. Według ostatnich danych istnieje na terenie Niemiec, przeważnie w zachodniej połaci Rzeszy, uruchomionych 43 punktów zaopatrujących wozy w gaz. Punkty te znajdują się w dystansie co 100 km tak, że na przestrzeni od granicy duńskiej, aż po Akwizgran można poruszać się swobodnie autem pędzonym gazem nie obawiając się, że braknie dla wozów paliwa. Oblicza się, że owych 43 punktów zaopatrywujących samochody w gaz spotrzebować może ok. 15 milionów m³ miesięcznie".

Gaz nadaje się jako paliwo dla pojazdów mechanicznych i jako takie posiada bardzo znaczne zalety jak:

łatwe uruchamianie motoru,
większa elastyczność silnika,
oszczędność na smarze.

Wreszcie jest tańszy o ok. 30% od benzyny. W przeciwieństwie zaś do ropy naftowej nie zanieczyszcza powietrza co ma wielkie znaczenie dla miast o gęstym ruchu autobusowym.

Nadaje się zatem specjalnie dla pojazdów mechanicznych taborów miejskich — przy wozach do nośności od 1½ do 3 ton specjalnie zaś do lekkich autobusów komunikacji miejskiej.

W obecnym stanie techniki nie ma żadnych trudności do zastosowania gazu jako materiału pędnego do pojazdów mechanicznych.

Dr EDWARD ERDHEIM

O aktywowanych ziemiach odbarwiających

Aczkolwiek tzw. ziemie odbarwiające są artykułem pomocniczym niezbędnym dla przemysłu przetwarzającego oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce, jak również dla rafineryj olejów mineralnych i jako takie wytwarzane i konsumowane są w ilościach nader znacznych, to jednak do dnia dzisiejszego nie zbadano tych ziem jeszcze dokładnie ani co do ich natury, ani też pod względem sposobu ich działania.

Jak wiadomo, istnieją ziemie odbarwiające naturalne tzn. takie, które wydobyte ze złoża posiadają pewną siłę odbarwiającą, której przez obróbkę chemiczną powiększyć już nie można, oraz ziemie odbarwiające aktywowane. Te ostatnie wyrabiane są z glinek typu montmirillonitowego przez działanie na nie kwasami i posiadają w stanie gotowego produktu siłę odbarwiającą o wiele znaczniejszą, aniżeli ziemie naturalne.

Pierwszym wytwórcą ziem odbarwiających aktywowanych były Niemcy, posiadające w Bawarii rozległe złoża glinki, nadającej się do aktywowania. Monopol wyrobu aktywowanych ziem odbarwiających dzierżyły Niemcy do 1930 r., kiedyto powstała pierwsza wytwórnia ziem odbarwiających poza obrębem Niemiec, a mianowicie w Austrii. Wytwórnia ta jednak nie dysponowała jeszcze surowcem krajowym i używała surowca bawarskiego. Przed około trzema laty odkryto jednak i w Austrii złoża glinki, zdatnej do aktywacji, tak że austriacka wytwórnia opiera swą produkcję na surowcu krajowym. Druga fabryka aktywowanych ziem odbarwiających, jaka powstała poza obrębem Niemiec, znajduje się w Rumunii i posiada od pierwszej chwili (1935 r.) surowiec krajowy. Po roku 1935 mnożą się szybko wytwórnie aktywowanych ziem odbarwiających w różnych państwach. Rozpoczęto obecnie produkcję ziem odbarwiających w Polsce, na niewielką jednak skalę, jak również i w Czechosłowacji. Dwie te wytwórnie produkują jednak z surowca węgierskiego. Ostatnio powstała też fabryka aktywowanych ziem odbarwiających we Francji, która posiada surowiec w kraju. W budowie znajduje się fabryka na Węgrzech, która posiadać będzie oczywista surowiec krajowy. W projekcie jest również budowa dość wielkiej wytwórni ziem aktywowanych we Włoszech, gdzie się znajduje również surowiec krajowy. Jak widzimy przemysł aktywowanych ziem odbarwiających bardzo znacznie się rozwinął na skutek szerzących się prądów autarkicznych w Europie. Dla wytwórców jednak przyniosło to w konsekwencji walkę konkurencyjną zakrojoną na szeroką skalę i co za tym poszło znaczną obniżkę cen ziem odbarwiających, zwłaszcza że wytwórnie niemieckie, wypierane powoli, lecz konsekwentnie ze swych starych rynków zbytu próbują się tam utrzymać, sprzedając towar po cenach nader niskich.

Choć wszelkie glinki, z których wyrabia się obecnie aktywowane ziemie odbarwiające, należą do tego samego typu, jak już powyżej wspomniano, montmorillonitowego, to jednak każda z nich posiada swoiste cechy, które powodują, że otrzymywane z nich produkty różnią się między sobą pod wieloma względami, a zwłaszcza co do swej siły odbarwiającej wobec różnych olejów. Jest to jednak spowodowane nie tylko swoistością surowców, lecz zapewne również i sposobem aktywacji poszczególnych wytwórni.

W tablicy 1. zestawione są cyfry, otrzymane przy blichowaniu olejów ziemiami aktywowanymi różnego pochodzenia. Aczkolwiek niejednokrotnie wykazałem [1]), że dla dokładnego scharakteryzowania ziemi odbarwiającej służyć może jedynie tzw. krzywa odbarwienia wyrysowana na podstawie odbarwień dokonanych przy pomocy różnych ilości procentowych ziemi w odniesieniu do oleju, to jednak w poniższym zestawieniu podaję jedynie odbarwienia osiągnięte przy różnych olejach przy pomocy jednego odsetka, dobranego oczywiste tak, by oddać dobrze cechy charakterystyczne ziemi oraz wpływu poszczególnych olejów.

Do blichowania użyto następujących olejów:

olej rzepakowy, otrzymany drogą ekstrakcji, blichowany 4,0%,
olej rzepakowy, tłoczony nagorąco, blichowany 4,0%,
olej rzepakowy, tłoczony na zimno, blichowany 6,0%,
olej lniany, tłoczony na ciepło, blichowany 1,0%,
olej mineralny, kwaszony 6/7° E_{50}, blichowany 1,6%.

Jako ziem odbarwiających aktywowanych użyto ziem różnego pochodzenia, przy czym dobrano najlepsze gatunki. Ziemie te oznaczono cyframi w sposób następujący:

I ziemia pochodzenia francuskiego, z surowca francuskiego,
II ziemia pochodzenia niemieckiego, z surowca niemieckiego,
III ziemia pochodzenia niemieckiego, z surowca niemieckiego,

[1]) E. Erdheim, Öle, Fette, Wachse 1937, Nr 2. str. 24. Les Matières Grasses 1937, Nr 349. str. 114, w pracy nadesłanej na Drugi Światowy Kongres Naftowy w Paryżu, zatytułowanej „Die Bleicherden und ihre Bewertung in der Mineralölindustrie".

Tablica 1.

Ziemia odbarwiająca	Olej rzepakowy ekstrakcyjny		Olej rzepakowy tłoczony na gorąco		Olej rzepakowy tłoczony na zimno		Olej lniany tłoczony na gorąco		Olej mineralny 6/7° E_{50}	
	Efekt odbarwienia %	Siła odbarwienia %	Efekt odbarwienia %	Siła odbarwienia %	Efekt odbarwienia %	Siła odbarwienia %	Efekt odbarwienia %	Siła odbarwienia %	Efekt odbarwienia %	Siła odbarwienia %
I	—	—	68,9	95,5	87,0	96,5	48,4	61,7	60,5	77,4
II	—	—	69,2	95,9	89,0	98,9	46,2	59,0	47,9	61,2
III	70,8	99,4	72,1	99,9	87,7	97,5	63,8	81,5	66,1	84,6
IV	—	—	68,0	94,2	—	—	34,5	44,1	56,5	72,2
V	—	—	—	—	88,5	98,3	—	—	65,4	83,6
VI	—	—	65,9	91,3	82,8	92,2	43,3	55,3	40,7	52,0
VII	65,6	92,1	65,2	90,3	85,9	95,2	—	—	69,0	88,3
VIII	—	—	62,6	86,8	80,6	89,7	32,2	41,1	31,5	40,3
IX	—	—	68,3	94,6	86,0	95,5	60,2	76,8	61,5	78,5
X	—	—	42,3	58,7	54,5	60,6	39,2	50,1	67,5	86,5
XI	—	—	44,5	61,6	62,0	68,9	34,5	44,0	70,5	90,2
XII	71.3	100	72,2	100	90,0	100	78,4	100	78,2	100

IV ziemia pochodzenia niemieckiego, z surowca niemieckiego,
V ziemia pochodzenia austriackiego, z surowca austriackiego,
VI ziemia pochodzenia włoskiego, z surowca włoskiego,
VII ziemia pochodzenia czechosłowackiego, z surowca węgierskiego,
VIII ziemia pochodzenia polskiego, z surowca węgierskiego,
IX ziemia otrzymana w laboratorium z surowca polskiego 1,
X ziemia otrzymana w laboratorium z surowca polskiego 2,
XI ziemia otrzymana w laboratorium z surowca polskiego 3,
XII ziemia pochodzenia rumuńskiego, z surowca rumuńskiego.

Odnośnie ziem II, III i IV należy zauważyć, że są one produktami trzech wytwórni, przy czym ziemia IV odznacza się domieszką węgla aktywowanego. Ziemia VI pochodzi z produkcji próbnej. Wszelkie ziemie, z wyjątkiem ziem IX, X i XI otrzymanych przeze mnie w laboratorium, otrzymałem drogą pośrednią od wytwórców w opakowaniach oryginalnych.

Blichowań dokonano przy pomocy aparatu, pozwalającego na przeprowadzenie czterych odbarwień równocześnie. Znajdujący się w zlewkach olej wraz z ziemią ogrzewany był przy pomocy kąpieli olejowej, elektrycznie grzanej. Intenzywne i równomierne mieszanie poszczególnych prób odbywa się za pośrednictwem czterech śmigieł, obracających się z równą szybkością. Czas blichowania wynosił każdorazowo 30 minut, temperatura blichowania 100° C. Po ukończeniu blichowania sączono przez sączek fałdowy i oznaczano następnie barwę blichowanego oleju przy pomocy fotometru wedle Lange-Rotha, pracującego przy pomocy dwu komórek fotoelektrycznych i dającego wyniki zupełnie objektywne. Efekt odbarwienia obliczony jest w odsetkach zabarwienia olejów surowych. Ponieważ ziemia rumuńska okazała najwyższą siłę odbarwienia wobec wszystkich użytych olejów obrano ją jako sztandart i obliczono siły odbarwienia reszty ziem, oznaczając efekt odbarwienia tejże rumuńskiej ziemi dla poszczególnych olejów jako równy 100.

Z zestawionych w tablicy 1. cyfr widzimy, że wszelkie badane ziemie, nie uwzględniamy chwilowo ziem, otrzymanych w laboratorium z surowców polskich dają dobre wyniki przy olejach rzepakowych wszelkiego rodzaju. Inaczej jednak przedstawia się już sprawa z olejem lnianym, gdyż wszelkie ziemie pozostają tu daleko poza ziemią rumuńską. Zupełnie identycznie zjawisko widzimy odnośnie oleju mineralnego. I tu przewyższa ziemia rumuńska wszelkie inne. Wszelkie zatem ziemie zestawione w tablicy 1. z wyjątkiem ziemi rumuńskiej należą do jednego typu i odznaczają się właśnie tym, że ich siła odbarwienia wobec oleju lnianego i mineralnego jest w porównaniu z olejami rzepakowemi o wiele słabsza aniżeli siła odbarwienia ziemi rumuńskiej przy tych olejach.

Biorąc teraz pod uwagę ziemię IX z surowca polskiego 1 widzimy, że zbliża się ona do typu niemieckiego, z tą jednak różnicą, że jej siła odbarwienia wobec oleju lnianego jest wyższa, aniżeli przy innych ziemiach typu niemieckiego; wyjątek stanowi tu ziemia III.

Najciekawsze są wyniki przy ziemiach X i XI z surowca polskiego 2. Ziemie te odznaczają się

stosunkowo słabą siłą odbarwienia wobec olejów rzepakowych oraz oleju lnianego, dając przy oleju mineralnym wyniki stosunkowo lepsze, aniżeli ziemie typu niemieckiego (wyjątek ziemia VII).

Ziemia rumuńska daje wobec wszelkich olejów wyniki najlepsze, przewyższając zwłaszcza przy oleju lnianym i mineralnym wszelkie inne ziemie. Jest to ziemia najbardziej wszechstronna, która właśnie dlatego i w ruchu da się najlepiej dostosować do danego oleju.

Z powyższego wynika, że aktywowane ziemie odbarwiające, będące obecnie w użyciu, mimo pewnych różnic pomiędzy poszczególnymi markami i gatunkami, dadzą się podzielić na dwie klasy: większość ich należy mianowicie do typu niemieckiego, słabo działającego głównie przy olejach lnianych i mineralnych, ziemia rumuńska zaś, odznaczająca się wszechstronnością stanowi typ odrębny. Ziemie, otrzymane z glinek polskich dadzą się z jednej strony zaliczyć do typu raczej niemieckiego (ziemia IX), z drugiej zaś stanowią typ odrębny, dotychczas nieznany, odznaczający się właśnie tym, że działają słabo na oleje roślinne, dając wyniki stosunkowo o wiele lepsze przy olejach mineralnych.

Prof. Dr STANISŁAW PILAT

Światowy Kongres Naftowy w Paryżu

Po czteroletniej przerwie odbył się w Paryżu z końcem czerwca b. r. Drugi Światowy Kongres Naftowy zorganizowany wspólnie przez francuską Association des Techniciens du Petrole i angielską Institution of Petroleum Technologists. Program kongresu obejmował całokształt zagadnień naftowych począwszy od geologii poprzez chemiczne i fizykalne problemy rafineryjne aż do kwestii ekonomicznych i prawniczych. Tym szerokim działom odpowiadał też podział na 5 zasadniczych sekcji, a mianowicie: 1. geologia i wiertnictwo, 2. fizyka, chemia i zagadnienia rafineryjne, 3. materiały konstrukcyjne używane w przemyśle naftowym, 4. zastosowania produktów naftowych, 5. ekonomia i ustawodawstwo naftowe. Wobec wielkiei ilości zgłoszonych referatów okazało się konieczne, podobnie jak to zrobiono na I Kongresie w Londynie, podzielić sekcje na poddziały, przeważnie według ściśle określonych tematów i np. interesująca nas sekcja 2, obejmowała takich podsekcji aż 11., sekcja 4. miała ich 9. Zależnie od ilości referatów poświęcano każdej podsekcji jedno, a niekiedy dwa kilkugodzinne posiedzenia a tylko w nielicznych wypadkach łączono dwie podsekcje na jednym posiedzeniu. Każda z podsekcji miała oprócz przewodniczącego i sekretarza, jeszcze osobnego referenta ogólnego „rapporteur", który na początku posiedzenia przedstawiał uczestnikom treść zgłoszonych do danego tematu prac i dawał pewien ogólny pogląd na całokształt dyskutowanego zagadnienia. Syntetyczne referaty owych rapporteurs, powielane na cyklostylu otrzymywali uczestnicy przed posiedzeniami tak, że każdy mógł się z ich treścią zapoznać. Oprócz tego niemal wszystkie zgłoszone prace były już przed kongresem wydrukowane, tak że treść ich i wnioski mogły być przedmiotem dyskusji bez potrzeby odczytywania ich, zwłaszcza że z wstępnego referatu rapporteur'a miało się pewien przegląd całości tematu. Ilość prac przedstawionych w danej podsekcji, a więc dotyczących tego samego lub bardzo bliskiego tematu, była naturalnie rozmaita, nie przekraczała jednak kilkunastu, np. jedna z najbardziej interesujących kwestii, a mianowicie sprawa lepkości olejów oraz zagadnienie zależności lepkości od temperatury obejmowała 17 referatów.

W naszkicowanych powyżej ramach organizacyjnych kongresu przedyskutowano w sekcji 2-giej — chemiczno-rafineryjnej, w ciągu 5 dni 141 oryginalnych prac poświęconych działom przeróbki ropy naftowej oraz fizykalnym i chemicznym zagadnieniom z tym tematem związanych, oraz 41 prac chemicznych w sekcji 4-tej, zajmującej się zastosowaniem produktów naftowych i ich specjalnymi własnościami.

Podobnie jak na kongresie londyńskim z r. 1933 szczególnie podkreślano ważność syntetycznych i nawpół syntetycznych paliw motorowych i zamiany węgla brunatnego lub kamiennego przez uwodornienie była, wprawdzie nieoficjalnie ale faktycznie, głównym punktem zainteresowania, tak znowu w kongresie paryskim koncentrowało się zainteresowanie koło zagadnień dotyczących fabrykacji i własności olejów smarowych. Nie znaczy to naturalnie aby inne tematy były zaniedbywane, nie mniej jednak było widoczne, że sprawy olejowe są tym najbardziej aktualnym tematem chwili obecnej, któremu chemicy naftowi specjalną uwagę poświęcają.

Stronę fabrykacyjną problemu olejowego rozważano z punktu widzenia odparafinowania destylatów i z uwagi na rafinację selektywnymi rozpuszczalnikami. Jest zjawiskiem bardzo charak-

terystycznym, że kwestia sposobu destylacji przestała być jednym z tematów dyskusji olejowych, niewątpliwie dlatego, że używane już powszechnie aparaty wieżowe ograniczają do minimum rozkład cięższych węglowodorów, umożliwiając równocześnie bardzo ostre frakcjonowanie destylatów. Nawiasem mówiąc polskie rafinerie dopiero teraz wchodzą powoli na tę drogę.

Odparafinowaniem destylatów olejowych zajmowały się prace Engla i Backlunda, którzy przedstawili postępy w dziedzinie wydzielenia parafiny przy użyciu wirówek w roztworach rozpuszczalników o tak wysokim ciężarze gatunkowym, aby wykrystalizowująca parafina była lżejsza od roztworu. Jako rozpuszczalnika używano początkowo trójchloroetylenu, obecnie mieszaniny dwuchloroetanu 75%, (c. g. 1,257, p. w. 83,7° C) i benzolu 25% pod nazwą „Barisol". Ten kombinowany rozpuszczalnik ma wykazywać korzystne warunki rozpuszczalność w zależności od temperatury wskutek czego temperatura krzepnięcia odparafinowanego oleju tylko niewiele się różni od temperatury na jaką produkt przed krystalizacją musi być ochłodzony.

Inną i ciekawszą stroną problemu odparafinowania zajęli się Hall i Mc. Carthy, badając oddzielenie parafiny za pomocą mieszanin benzolu i acetonu, przy równoczesnym chłodzeniu. W metodzie tej aceton jest środkiem wytrącającym parafinę, dodatek zaś benzolu, wzgl. toluolu utrzymuje olej w roztworze.

Jako prosty sposób kontroli ruchu podają autorowie oznaczenie temperatur zmętnienia przy zmiennych koncentracjach oleju i zmiennym stosunku obu składników rozpuszczalnika, co umożliwia dobranie najkorzystniejszych warunków w praktyce.

Uzupełnienie poprzedniej pracy tworzy referat Lee i Nicholls z laborat. badawczego Vacuum Oil Co., którzy zajęli się wpływem, jaki na jakość parafiny mają sposoby wytrącania jej z destylatów olejowych w przeciwieństwie do parafiny otrzymywanej dawniejszymi sposobami, a więc wyłącznie przez chłodzenie i krystalizację.

Obszerna dyskusja, w której poruszono sposoby odparafinowania będące obecnie w użyciu w postępowych fabrykach, a polegające jużto na zastosowaniu nowych kombinacji rozpuszczalnikowych np. benzolu + SO_2 (płyn), jużto chłodzenie przez adiabatyczne wyparowanie części rozpuszczalnika np. propanu, wykazała, że dla otrzymania nisko-stygnących olejów z rop parafinowych nie można się ograniczyć do oziębienia i krystalizacji, jak to ma miejsce np. w naszym przemyśle naftowym.

Drugim problemem fabrykacyjnym w dziale olejów smarowych była sprawa użycia tzw. selektywnych rozpuszczalników, które, jak wiadomo mają na celu usunięcie z destylatów olejowych pewnych grup węglowodorów o charakterze aromatycznym, niekorzystnie wpływających na jakość olejów. Prof. Suida i Poell przedstawiając pracę na temat zastosowania krezolu suchego oraz zawodnionego do ekstrakcji olejów (system S. P. N.), poruszyli na wstępie niezmiernie interesującą i ze względów praktycznych ważną sprawę ścisłej definicji pojęcia selektywności. Autorowie proponują, aby oznaczać selektywność rozpuszczalnika jako % rafinatu uzyskanego przy działaniu określonego % rozpuszczalnika w temperaturze leżącej poniżej temperatury zupełnej wzajemnej rozpuszczalności obu cieczy o pewną stałą ilość stopni (np. 20°). Stosując tę definicję dla porównawczych ekstrakcji fenolem, krezolem i nitrobenzolem, Suida i Poell wykryli, że nitrobenzol ma najwyższą, fenol najmniejszą selektywność a krezol średnią, zbliżoną jednak do nitrobenzolu. Praktycznym odpowiednikiem pracy prof. Suidy był referat kierownika działu olejowego rafinerii Standard Oil, Co. w Port-Jerome p. R. Navarre, który wskazał na to, że nawet jeśli się pracuje fenolem można uzyskać dobre rezultaty, jeżeli zastosuje się kolumny półkowe i operację prowadzi w sposób ciągły, tak aby oba płyny na każdym stopniu zbliżały się do stanu równowagi. P. Navarre podniósł doniosłość prowadzenia procesu operacyjnego w przeciwprądzie, korzystny wpływ stosowania rosnących temperatur w kierunku biegu ekstraktu a wreszcie zastosowanie wirówek zamiast odstojników.

Na stronę technologiczno-aparaturową procesów ekstrakcyjnych położył szczególny nacisk F. Schick, chemik Deutsche Erdoel Akt.-Ges. W opisanym przez niego urządzeniu pracującym w jednej z niemieckich rafinerii, osiągnięto wprost rewelacyjny rezultat jeśli chodzi o podniesienie sprawności, oraz zmniejszenie objętości aparatury, przez zastosowanie pomp obrotowych o kołach zębatych jako mieszalników i przez zastąpienie odstojników wirówkami. W ten sposób przez bardzo intensywne mieszanie osiąga się równowagę między rozpuszczalnikiem a olejem w niewielu sekundach, zaś wielkie rozdrobnienie obu faz, któreby przy odstawaniu w zbiorniku lub agitatorze wymagało długiego czasu, nie utrudnia w zupełności rozdziału w centryfudze o 8 000 obr/min. Przez to celowe zmniejszenie aparatury osiągnięto zmiejszenie potrzebnej ilości rozpuszczalnika do 1-godzinnego zapotrzebowania, naturalnie przy, również w sposób ciągły pracującej, regeneracji rozpuszczalnika (fenolu) za pomocą małego aparatu kolumnowego przy ciśnieniu ok. 60 mm Hg.

Analogia między procesem ekstrakcji w przeciwprądowej wieży a frakcjonowaną destylacją w kolumnie rektyfikacyjnej, która była poruszona już na kongresie londyńskim, stanowiła temat ciekawej teoretycznej pracy Klinkenberga, w której autor zwrócił słusznie uwagę na wzajemne porywanie płynów utrudniające oznaczenie stanu równowagi. Z tą ostatnią kwestią łączy się praca A. Schaafsma, który zwracając uwagę na potrzebę szybkiej analizy faz w czasie procesu ekstrakcyjnego, proponuje do tego celu trzy metody. Pierwsza polega na dodatku rozpuszczalnika mieszającego się z środkiem ekstrakcyjnym a niemieszającego się z olejem np. w wypadku furfurolu dodatek 50% alkoholu, druga — na oddestylowaniu rozpuszczalnika, trzecia wreszcie polega na oznaczeniu stałej dielektrycznej, która dla polarnych rozpuszczalników jest wielokrotnie większa niż dla węglowodorów. Dla szybkiego zorientowania się co do wydajności w % objętościowych (p) rafinatu poleca ten sam autor formułę:

$$p = \frac{n_E - n_W}{n_E - n_R} \cdot 100,$$

w której n_W jest współczynnikiem załamania oleju wyjściowego, n_E — ekstraktu a n_R — rafinatu.

Streszczone powyżej referaty i przebieg dyskusji wskazują wyraźnie na przesunięcie problemu ekstrakcji olejów w tym sensie, że o ile dawniej kładziono szczególny nacisk na własności rozpuszczalnika, to obecnie rozwój idzie raczej w kierunku udoskonalenia strony mechanicznej, aparaturowej celem uzyskania pożądanego rezultatu dowolnym środkiem ekstrakcyjnym.

Zmiany własności olejów izolacyjnych (transformatorowych) oraz olejów smarowych dla silników spalinowych, tzw. starzenie się powodowane głównie utlenianiem było przedmiotem rozważań na specjalnym posiedzeniu. Dyskusja, której podstawę tworzyły prace autorów niemieckich, angielskich, holenderskich i francuskich obracała się około metod analitycznych pozwalających na określenie z góry jak się dany olej będzie w motorze lub transformatorze zachowywał. Podnoszono, że należy szukać takich metod, któreby się możliwie zbliżały do warunków pracy w motorach, przy czym stwierdzono, że z dwóch zmiennych temperatury i rodzaju kontaktu z powietrzem dotąd właściwie tylko pierwsza była dostatecznie uwzględnioną. Z pośród długiego szeregu prac dotyczących powyższego tematu zainteresowanie wzbudziły badania Veliingera i Saito, v. Philippowich'a i Noacka. Pierwsi zajęli się użyciem substancji silnie zmniejszających szybkość utleniania olejów w pierwszym rzędzie aminów aromatycznych i stwierdzili również, że w niektórych destylatach olejowych mają się znajdować także naturalne inhibitory oksydacyjne. Philippowich, pracujący w niemieckim instytucie badań lotniczych, zajął się zmianami jakim ulegają oleje lotnicze w czasie ruchu motorów przy czym zwrócił uwagę na to, że przy porównywaniu rezultatów badań laboratoryjnych i badań na motorze należy przede wszystkim jasno sprecyzować kwestie, co się właściwie chce porównywać. Jako przykład jak takie porównanie ma wyglądać podaje autor następujące zestawienie:

Zachowanie się w silniku	Badania laboratoryjne
tworzenie się osadów na tłokach i wentylach	zdolność koksowania oleju (np. Conradsona) oraz jego reaktywność.
zapiekanie się pierścieni tłokowych	próba na utlenianie się oleju, tworzenie się asfaltów, zawartość zawiesin, rozpuszczalność asfaltów.
zaszlamowanie kartetu	próba na utlenianie, zdolność tworzenia zawiesin oraz próba na tworzenie koksu.

Warunkiem praktycznej wartości badania laboratoryjnego jest użycie oleju do prób w tym stanie, w jakim znajdzie się on w danym miejscu w motorze, powinno się zatem jeżeli chodzi np. o tworzenie się koksu na tłokach olej przed próbą na koksowanie utlenić itp.

Praca Noacka dała przede wszystkim cenne porównanie używanych obecnie metod oznaczenia utlenialności olejów, oprócz tego opis nowego sposobu proponowanego przez autora do tego celu.

Zagadnienie lepkości olejów jako funkcji temperatury oraz związku między budową chemiczną olejów a ich lepkością było przedmiotem kilku referatów, między innymi pięknych prac M. Freunda, E. Lederera, W. R. van Wijka i Bondi'ego. Pierwszy z wymienionych autorów stwierdził, że porównując oleje rozmaitego pochodzenia o jednakowej lepkości w temp. 50° obserwuje się przy wzrastającym ciężarze gatunkowym zmniejszenie się pozornego ciężaru drobinowego i zawartości wodoru. Równocześnie krzywa zmiany lepkości z temp. staje się stroma. Te regularności nie dają się natomiast stwierdzić na olejach syntetycznych. Podobne badania wykonane w Laboratorium Shella przez van Wijka na czystych węglowodorach wykazały, że przy równej gęstości lepkości węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach są z reguły wyższe, niż normalnych.

Praca Lederera, wykonana w Laboratorium Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej, w której po raz pierwszy zastosowano pojęcie zmiany

stopnia stromości krzywej (η. t), a więc drugą pochodną lepkości dynamicznej w odniesieniu do temperatury, została w międzyczasie ogłoszona w „Petroleum".

Ujęcie problemu lepkości olejów ze stanowiska ściśle praktycznego dał M. Bouman, który zajął się zbadaniem zależności zużycia oleju smarowego w motorze od jego lotności i lepkości dochodząc do wniosku, że lotność oleju tylko nieznacznie wpływa na jego spotrzebowanie, natomiast zależne jest ono wyraźnie od lepkości.

Aktualna obecnie sprawa olejów wytrzymujących bardzo wysokie ciśnienie nie została również pominięta. W. J. van Dyck i H. Blok, podali opis aparatu, który umożliwia oznaczenie ciśnienia granicznego wystarczającego do przerwania filmu olejowego i spowodowania suchego tarcia. W drugim referacie H. Blok (Laborat. Shella w Amsterdamie), podał metodę pozwalającą na wyliczenie temperatur powstających przy ruchu silnie obciążonych kół zębatych na ich powierzchniach. Wyliczenie to, potwierdzone doświadczalnie, dało nieoczekiwany rezultat, że średnia temperatura na samych powierzchniach wynosić może kilkaset stopni. Jest jasne, że dla problemu smarowania tych powierzchni obok wytrzymałości filmu na ciśnienie również musi odgrywać pierwszorzędną rolę i wpływ wysokich temperatur powierzchniowych.

Obok prac odnoszących się do olejów smarowych, które zajęły najwięcej miejsca w sekcjach 2-iej i 4-tej kongresu, nie brakło też opracowań innych tematów. Z punktu widzenia czysto praktycznego interesująca była opisana przez Bahlkego i współpracowników rafinacja, odasfaltowanych pozostałości w roztworze propanowym (1 : 3), skoncentrowanym kwasem siarkowym. Urządzenie tego rodzaju jest w ruchu w rafinerii Whiting (Standard Oil Co) i ilość kwasu i straty rafinacyjne mają być 10-krotnie mniejsze niż przy dotychczasowych sposobach postępowania.

Z mniej znanych metod rafinacyjnych dla specjalnych celów zasługiwały na uwagę doświadczenia Egloff'a i współpracowników dotyczące odsiarkowania destylatów zapomocą soli miedziowych.

Wśród polskich prac przedstawionych na kongresie wzbudziły zainteresowanie referaty W. Piotrowskiego i J. Winklera na temat katalitycznego utleniania węglowodorów w fazie parowej będącego w ruchu w rafinerii „Galicja" w Drohobyczu, oraz praca Urbańskiego i Sona, zajmująca się nitrowaniem węglowodorów alifatycznych i polimetylenowych tlenkami azotu w fazie parowej przy temp. około 200°.

Procesy polimeryzacji niższych olefinów na oleje a przede wszystkim w zastosowaniu do otrzymania benzyn o dobrych własnościach przeciwstukowych, względnie czystego izo-oktanu omówił w syntetycznie ujętym referacie o katalizie w przemyśle naftowym, prof. Ipatiew, wielki rosyjski uczony, pracujący obecnie w Stanach Zjednoczonych. Prof. Ipatiew zwrócił uwagę na to, że niektóre metody stosowane w przemyśle naftowym obecnie, będą mogły być zastąpione odpowiedniemi procesami katalitycznemi, tym więcej, że systematyczne studium katalizatorów dozwala w wielu wypadkach na dowolne kierowanie katalizowanej polimeryzacji. Jako przykłady podaje zastąpienie reformowania benzyny destruktywnym alkilowaniem pod ciśnieniem, uzupełnienie krakingu katalityczną izomeryzacją, wreszcie, szczególnie ważny w polskich warunkach ze względu na uzyskanie specjalnych gatunków paliwa motorowego, problem dehydrogenizacji propanu i butanów.

Oficjalne sprawozdanie z prac kongresowych, które się niebawem ma ukazać, obejmie, jeśli chodzi o interesujące nas sekcje 2 i 4, dwa poważne tomy po tysiąc przeszło stron każdy. Nie podobne więc było w ramach niniejszego referatu dać nawet przybliżony obrazu prac kongresowych i musiano się ograniczyć do tych punktów, które są dla rozwoju technologii tego działu w chwili obecnej charakterystyczne.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

I-szy Kongres Inżynierów. W dniach od 12 do 14 września br. obradował we Lwowie I Polski Kongres Inżynierów pod hasłem: „Mobilizacja twórczej energii dla gospodarczego uniezależnienia Polski". Uroczystość otwarcia Kongresu odbyła się w sali Teatru Wielkiego. Jako reprezentanci Władz przybyli: Wicemin. przemysłu i handlu Rose, wicemin. gen. Litwinowicz, wicemin. Piasecki, wicemin. Morawski, wojewoda dr A. Biłyk, ks. arcybiskup Twardowski, prez. miasta dr St. Ostrowski.

Otwarcia Kongresu dokonał wicemin. inż. Al. Bobkowski, a obradom przewodniczył rektor Politechniki Lw. prof. Dr A. Joszt. Wygłoszono szereg przemówień powitalnych i 3 referaty ogólne: poświęcone jubileuszowi Polsk. Tow. Politechnicznego referat inż. Z. Sochackiego, ogólny — o znaczeniu i organizacji Kongresu inż. Kalińskiego oraz inż. K. Jagoszewskiego o zagadnieniu planowania gospodarczego. Na tym porządek otwarcia Kongresu wyczerpano.

Po przerwie południowej odbywały się obrady w 8 sekcjach: I „Zagadnień ogólnych planowania gospo-

darczego", II „Podstawowych urządzeń gospodarczych", III „Osiedli i budownictwa", IV „Podstawowych surowców i tworzyw", V „Przemysłów konstrukcyjnych", VI „Przemysłu chemicznego", VII „Przemysłów konsumcyjnych i rolnictwa", VIII „Zagadnień różnych".

Obrady Sekcji „Przemysłu chemicznego" zagaił Przewodniczący inż. J. Milewski, powołując do Prezydium P. P.: inż. Br. Gizińskiego i prof. Dr K. Ihnatowicza, jako vice-przewodniczących, oraz inż. K. Kluczyckiego, inż. J. Gepnerówną i inż. Z. Skrowaczewską na sekretarza i zastępców.

W toku obrad przy dużej frekwencji uczestników (70—80 osób) i żywym zainteresowaniu wysłuchano następujących referatów: „Zagadnienie sztucznego kauczuku" inż. W. Szukiewicza wygłosił inż. J. Milewski, „Zag. koksu" inż. dr M. Chorążego wygłosił inż. Br. Giziński, „Zag. wielkiego przemysłu organ. w Polsce" inż. W. Hofmana i inż. St. Malinowskiego wygłosił prof. dr Ihnatowicz, „Zag. przemysłu farmaceutycznego" inż. mgr. Piotrowskiego wygłosił prof. dr Ihnatowicz, „Zag. sztucznych nawozów fosforowych i azotowych" inż. W. Bobrownickiego, „Zag. nawozów sztucznych" dr inż. D. Langauera, „Zag. wielkiego przemysłu nieorg." prof. dr T. Kuczyńskiego, „Zag. mas plastycznych" dr Pochwalskiego i „Zag. paliw płynnych z węgla kam." inż. Br. Gizińskiego.

Problemy przemysłu chemicznego poruszane były także w referatach Sekcji IV i VII. W sekcji IV omawiano bardzo ważne zagadnienia hutnictwa żelaza, cynku, ołowiu, miedzi i aluminium oraz „Zag. przetwórstwa ropy".

W sekcji VII dyskutowano nad zagadnieniami technologicznymi z dziedziny papiernictwa, przemysłu fermentacyjnego, cukrowniczego, włókienniczego i pokrewnych.

Wszystkie referaty miały za cel wskazać drogę do uniezależnienia się gospodarczo i do samowystarczalności przemysłowej. Podkreślano, że cały szereg zagadnień bardzo ważnych, bo związanych z obronnością Państwa, wymaga opracowania szczegółowego i szybkiej realizacji w formie budowy nowych fabryk i opracowania metod fabrykacji środków zastępczych dla surowców, których nie posiadamy.

Omawiane problemy wywołały ożywioną dyskusję, wynikiem której były wnioski zgłaszane tak przez prelegentów, jak i uczestników obrad. Wnioski te uchwalone na sekcji w liczbie 16 przekazano Komisji Wniosków do szczegółowego opracowania. Tezy o znaczeniu zasadniczym Komisja Wniosków przedstawiła na ostatnim plenarnym posiedzeniu Kongresu do uchwalenia. Sekcja przemysłu Chem. zgłosiła rezolucję, w myśl której I P. Kongres Inżynierów uważa przemysł chemiczny za podstawowy i kluczowy dla należytego wykorzystania krajowych surowców oraz dla rozwiązania trudności wynikających z braku surowców, których Polska nie posiada. Szczególnie intensywny rozwój przemysłu chem. zwłaszcza produkującego materiały zastępcze, jest zasadniczym warunkiem powodzenia realizacji państwowego planu gospodarczego.

Doraźny bilans Kongresu przedstawiony na uroczystym zamknięciu w formie tez zasadniczych, wykazał jak potrzebna i pożyteczna była inicjatywa oraz zrealizowanie tego Kongresu. Dzięki dobrej i sprężystej organizacji Kongres działał b. sprawnie, co umożliwiło wykonanie całego programu. Mimo olbrzymiego Zjazdu ok. 1900 inżynierów i osób towarzyszących, wszystkie agendy działały bardzo sprawnie, tak, że uczestnicy Kongresu wyjechali ze Lwowa z miłym wrażeniem pożytecznie i przyjemnie spędzonego czasu.

* * *

V Międzynarodowy Kongres Techniczny i Chemiczny Przemysłów Rolnych. Między 12 i 17 lipca br. odbył się w Holandii, w Scheveningen, V Kongres Przemysłów Rolnych. Jego pełna nazwa brzmi: V Congrès International Technique et Chimique des Industries Agricoles. Kongresy te odbywają się co dwa lata, przy czym IV miał miejsce w Brukseli w 1935 r., a następny odbędzie się w roku 1939 w Budapeszcie. Kongresy te nie są dostatecznie w Polsce spopularyzowane i ilość uczestników z naszego kraju bywa nieliczna. Nie jest to objaw pożądany z uwagi na rolniczy charakter Polski i na palącą potrzebę rozwoju tych gałęzi przemysłu, które są odbiorcami produktów rolnika t. j. przemysłów przetwórczo-rolnych. Inna rzecz, że wszelkie Kongresy międzynarodowe mają ustaloną sławę zbiorowisk, gdzie jest wprawdzie doskonała okazja do wsunięcia kilku bankietów, ale uważa się, że korzyść realna jest minimalna i niewspółmierna do ponoszonych kosztów. Prawda jak zawsze jest pośrodku. Kto wybierałby się na jakikolwiek kongres po ścisłą naukę, ten musiałby się rozczarować, ale z drugiej strony kontakty, jakie można na kongresach międzynarodowych zawiązać są b. cenne i niejednokrotnie przynoszą istotną korzyść praktyczną. Również i możność wysłuchania oryginalnych referatów i dyskusji naprowadza nieraz myśl na nowe zagadnienia, czego drogą wertowania literatury osiągnąć nie można. Na poparcie tych tez można przytoczyć stały udział w kongresach tak realnych ludzi, jakimi są Japończycy. Wszystko wyżej powiedziane można zastosować do kongresu w Scheveningen.

Kongres ten był zakrojony na szeroką skalę, obrady toczyły się w 22 sekcjach i obejmowały zarówno zagadnienia z dziedziny naukowej (biologii, analizy chemicznej i td.), jak rolnej (uprawa roślin przemysłowych, zwalczanie szkodników roślinnych), jak z dziedziny przemysłowej (cukrownictwo, gorzelnictwo, fabrykacja drożdży, krochmalu, wina, piwa i in.) jak i gospodarczej (propaganda zbytu, studia nad rozsprzedażą produktów przemysłowo - rolnych i td.). Szeroki zakres obrad Kongresu sprawił, że liczba zapisanych uczestników ze sfer naukowych, przemysłowych i gospodarczych przekroczyła 1100. Obrady w sekcjach stały na niejednakowym poziomie. Głównym czynnikiem hamującym względnie ożywiającym obrady była sprawa języka. W sekcjach, gdzie referenci zamiast odczytywać w nudny sposób w obcym dla siebie języku swoje referaty, przemawiali interesująco, była żywa dyskusja i żywe zainteresowanie obradami. Przeważał wybitnie język francuski, zarówno dzięki licznym referentom Francuzom i Belgom, jak również dzięki temu, że francuski jednak nie utracił swego znacznia, jako język międzynarodowy, wbrew temu, co się niejednokrotnie słyszy. Frekwencja na obradach sekcyjnych nie była liczna, zazwyczaj 10 do 30 osób. Znacznie liczniejszą frekwencją cieszyły się bankiety i wycieczki, które gościnni gospodarze zorganizowali w pokaźnej liczbie. Na ogół organizacja Kon-

gresu była bardzo dobra; była ona wynikiem 10 miesięcznej uprzedniej pracy.

Miejsce w którym się Kongres odbywał, Scheveningen, przedmieście Hagi, znane szeroko jako miejscowość kąpielowa, dawała członkom Kongresu możność wygodnego i przyjemnego pobytu. Zarówno pobyt w Scheveningen jak i wycieczki pozwalały na przyjrzenie się bogactwu Holandii, bogactwu, które jeszcze bardziej rzuca się w oczy niż w Anglii. Jest to niewątpliwie skutek nie tylko posiadania do dyspozycji wielkich bogactw kolonialnych, ale i wielkiej pracowitości i praktyczności tego narodu. Na Kongresie nie było oficjalnego przedstawiciela Polski, gdyż prof. K. Smoleński z Politechniki Warszawskiej nie mógł wziąć w nim udziału. Ogółem przybyło z Polski 5 osób, w tym 3 z Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Warszawie i 2 jako przedstawiciele Zrzeszeń Gorzelniczych. Ogólne zdanie polskich uczestników sprowadzało się do tego, że korzyść z Kongresu można uważać za pozytywną. To też życzyćby sobie należało, aby na VI Kongres, który jak wspomnieliśmy ma się odbyć w 1939 r. w Budapeszcie, wybrało się liczniejsze grono osób.

Zwrócić należy jeszcze uwagę, że omawiane Kongresy nie tylko interesują inżynierów chemików, związanych z przemysłami przetwórczo - rolnymi, ale również wszystkich tych techników i rolników, którzy stykają się nie tylko z „wielkim" przemysłem, ale również z mleczarstwem, wyrobem serów i td.

Delegacja węgierska na Kongres w Scheveningen była b. liczna i niewątpliwie po powrocie do domu dołoży wszelkich starań, aby Kongres w Budapeszcie był równie udany. *Mil.*

* * *

W Niemczech zezwolono na stosowanie mieszaniny pyrosiarczanu potasu i taniny do siarkowania wina, z zastrzeżeniem, aby ilość taniny nie przekraczała 10%.

* * *

Nowa metoda otrzymywania platyny z rud wynaleziona przez angielskiego chemika Johna Eklundsa, będzie zastosowana przy eksploatacji potężnych złóż rudy w okolicach Johannesburgu.

* * *

Młodzi inżynierowie czechosłowaccy utworzyli w Bratisławie komitet organizacyjny zjazdu młodych inżynierów wszystkich państw naddunajskich. Idzie już nie tylko o porozumienie małoententowe, ale o wciągnięcie do tego porozumienia i młodych inżynierów austriackich, bułgarskich i węgierskich. Jednocześnie prowadzi się usilną propagandę wśród Jugosłowian i Bułgarów, aby nie studiowali w Niemczech, a studia odbywali w Czechosłowacji. Niestety na polskich politechnikach z Bułgarii i Jugosławii studiują tylko jednostki. Żadnej propagandy w tym kierunku ani władze, ani organizacje nie prowadzą. *AZO*

* * *

Produkcja złota w Kanadzie w 1936 r. wyniosła 3 730 006 uncji, a prawie o pół miliona uncji była większa, niż w 1935 r. Wśród państw produkujących złoto pierwsze miejsca zajmują ZSSR (w 1936 r. 7 milion. uncji) i Południowo-Afrykańska Unia (w 1936 r. — 11 339 000 uncji). Stany Zjednoczone Płn. Ameryki zajmują w wyrobie złota obecnie czwarte miejsce — 3 188 345 uncji. *AZO.*

* * *

Produkcja rud we Włoszech wykazała w pierwszym kwartale roku bieżącego bardzo znaczny postęp. W stosunku do roku minionego wydobycie bauksytu wzrosło o 109%, rud żelaznych o 68%, rud ołowianych o 45%, rtęciowych o 44%, żelaznych minerałów o 41% a wydobycie surowej siarki o 26%. *AZO.*

* * *

Cegielnie w W. Ks. Cieszyńskim po stronie czeskiej na terenie powiatów czesko-cieszyńskiego, frydeckiego i frysztackiego zawarły umowę kartelową o wyrobie, sprzedaży, warunkach handlu i cenie. Umowa obowiązuje do końca roku przyszłego i jest dyrygowana przez morawsko-ostrawską organizację Paos. *AZO.*

* * *

Jugosłowiańskie kopalnie antymonu koło Krupnji zostały zakupione przez kapitalistów niemieckich. Wydobycie antymonu obecnie zostanie podzielone pomiędzy Lisańskie kopalnie i towarzystwo „Montania" w Zajaczu koło Krupnji. *AZO.*

* * *

Turecko-jugosłowiańskie biuro sprzedaży opium w roku ubiegłym sprzedało 23 328 kg morfiny, podczas gdy w r. 1935 tylko 8 486 kg.

Głównymi odbiorcami są:

U. S. A.	11.647 kg
Niemcy	4 242 „
Włochy	2 127 „
Francja	1 694 „
Belglia	1 466 „
Japonia	1 393 „
Szwajcaria	1 311 „

AZO.

* * *

Wartość artykułów gumowych wyprodukowanych przez przemysł rosyjski w 1936 r. osiągnęła 720 mil. Rb. Przemysł ten rozwija się b. szybko; w związku z tym przewidziana jest budowa kilku nowych fabryk. *AZO.*

PRZEGLĄD LITERATURY

Rozwój przemysłu organicznych związków alifatycznych w U. S. A. *Die Chemische Industrie Nr 20. 1937.* Równolegle z rozwojem wielkiego przemysłu chemicznego w U. S. A. wykorzystuje się coraz więcej surowców do przeróbki. W historii rozwoju przemysłu napotyka się na fazy rozwojowe, w których fakt zaistnienia surowca, (często surowca odpadkowego) połączony jest z powstaniem całego szeregu gałęzi nowego przemysłu, wzgl. dużego rozwoju istniejącego. Jeżeli stan taki zestawimy z dużym popytem rynku na otrzymywane w ten sposób produkty, — będziemy mieli pewien obraz, w jaki sposób kształtuje się w U. S. A. przemysł organicznych związków alifatycznych.

A rozwój ten jest kolosalny. I tak w r. 1921 wytworzono tam ok. 10 800 st. (9 500 t) tych związków,

zaś w roku 1936 ok. 75 razy więcej. Większość związków wytwarzanych jest oparta o gazy krakingowe, w coraz większej ilości dostarczane przez duże i małe rafinerie nafty. Gazy te mogą być nieraz przerabiane wprost, wzgl. rozkładane na acetylen, który jest dziś podstawą wytwarzania kilkudziesięciu różnych związków. (Por. Nicodemus Angew. Chemie 1936. Nr 4487 i nast.). Same rafinerie przerabiają duże ilości gazów krakingowych, otrzymując wysoko wartościowe benzyny lub oleje syntetyczne. Produkty te należałoby także zaliczyć do związków alifatycznych, choć powyżej umieszczone globalne cyfry statystyczne nie uwzględniają tych ilości. Obok olejów i benzyn, etylen, propylen i buteleny są zużywane do syntez innych i tak np. Carbide E. Carbon Chemicals Co, firma należąca do koncernu Union Carbide & Carbon Corp, która wybudowała fabrykę opartą na przeróbce tych gazów, otrzymuje głównie alkohol etylowy, propylowy i pochodne butanu.

Towarzystwo to uruchomiło w r. 1935 drugą fabrykę w Whiting Ind. opartą również na gazach krakingowych.

Obok alkoholu etylowego otrzymuje się tam kilkadziesiąt różnych związków alifatycznych.

Wymieniony koncern Union Carbide & Carbon Corp. koncentruje w swoich 160 fabrykach przemysł związków alifatycznych, przy czym przoduje w produkcji acetylenu i pochodnych z niego otrzymywanych. Ilość związków sięga cyfry 70, z których najważniejsze są obok acetylenu kw. octowy i bezwodnik kw. octowego, alkohol metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, amylowy itp. Różne estry, etery aminy i glikole itp. nie wyczerpują listy wytwarzanych związków.

Drugim koncernem produkującym te związki jest E. I. du Pont de Nemours & Co, choć ilość ich nie odgrywa dla koncernu takiej roli jak dla Union Carbid & Carbon Corp. W r. 1927 podjął ten koncern pierwszy w U. S. A. syntezę metanolu, który stał się podstawą fabrykacji formaldehydu, hexametylenetraminy, paraformaldehydu itd. Obok związków wytwarzanych podobnie jak inne koncerny — więc alkoholi, estrów, kwasów itp. wytwarza koncern Du Pont cały szereg chlorowco pochodnych, głównie chlorofom, tetrę, tri. Obok tego produkcja etylenu i jego przeróbka odgrywa bardzo dużą rolę. Część produkcji acetylenu przeznaczona jest do wyrobu syntetycznej gumy tzw. deoprenu (dawniej dupren). Syntetyczne żywice, których produkcję rozpoczęto na dużą skalę dopiero niedawno, dopełniają obrazu pracy tego koncernu na tym polu.

Największy w Ameryce koncern naftowy Standart Oil Com. of New Jersen, posiadający do dyspozycji w swych licznych rafineriach nafty olbrzymie wprost ilości gazów krakingowych podjął w ostatnich latach kroki do ich chemicznego zużytkowania.

W 1934 r. zaczęto produkcję izooktanu idealnego paliwa dla motorów spalinowych (Liczba oktanowa = 100) (z izobutylenu przez polimeryzację na okten i hydrowanie). W ostatnich latach produkcja tego paliwa jest bardzo duża (brak danych cyfrowych). W 1934 r. rozpoczęto produkcję eteru izopropylowego, służącego jako antidetonator dla paliw lekkich, oraz w mieszaninie z metanolem jako środek przeciw zamarzaniu wody. Alkohole drugo- i trzecio-rzędne produkuje się tam od szeregu lat z gazów krakowych. Ostatnio rozpoczyna się fabrykację acetylenu z gazów krakowych celem otrzymania surowca do produkcji kwasu octowego.

Drugi duży koncern naftowy Royal—Shell—Dutch przystępuje również do zużytkowania gazów odpadkowych. Sharples Solvent Corp. Philadelphia, znany jest z produkcji prawie wszystkich pochodnych pentanu, który jest surowcem wyjściowym. Chlorki alifatyczne otrzymywane następnie przez ich zmydlanie, alkohole (amylowe) estry, merkaptany — to główne produkty. Znana jest triamylamina, służąca jako doskonały inhibitor. (Kwasy nieorganiczne rozcieńczone z dodatkiem małych ilości inhibitorów (0,1%) nie atakują metalu na zimno).

Commercial Solvent Corp. oraz United States Chem. Co Inc. (U. S. I.) produkują różne alkohole, aceton, kwas octowy i rozpuszczalniki do lakierów (estry), opierając się na przemyśle fermentacji cukrów. Np. U. S. A. produkuje w fabryce w Battimore Md. ok. 35 ton kwasu octowego dziennie, przez bakteriologiczne utlenianie alkoholu etylowego, wytwarzanego również przez to towarzystwo.

Wkońcu wymienić należy Eastman Kodak Co w Rochester N. Y., który produkuje łącznie ok. 3 000 związków organicznych, wśród których duży procent zajmują związki alifatyczne. Większość zużywa koncern, dla swoich celów.

Celem zobrazowania ilości wytwarzanych związków przytoczę kilka cyfr statystycznych.

M e t a n o l syntetyczny produkuje się w U. S. A. od r. 1927 (Du Pont de Nemours, Comercial Solv. Corp., Corbide & Corbon Corp.).

Łączna produkcja syntetycznego i otrzymanego przy destylacji drewna, wynosiła w r. 1929 mimo kryzysu gospodarczego 35 000 st ton, a w r. 1936 wzrosła do 102 000 st.

Przy czym w 1929 r. 40% tylko stanowił alkohol syntetyczny, a w r. 1936 85% — (15 000 st. w 1929, i 86 000 st. w 1936).

Główne zastosowanie do produkcji formaldehydu i środków przeciwdziałających zamarzaniu wody.

A c e t o n. W r. 1929 produkcja wynosiła ok. 16.000 st., w r. 1936 podniosła się do ok. 30 000 st.

Zużycie główne — jako rozpuszczalnik dla pochodnych celulozy, prochów strzelniczych i do butli na acetylen. Od kilku lat prawie nie produkuje się acetonu przez destylację drewna, a produkcja dzisiejsza opiera się na acetylenie (przez acetaldehyd i kwas octowy), oraz na alkoholu etylowym (utlenianie).

K w a s o c t o w y. Zapotrzebowanie U. S. A. na kwas octowy silnie wzrosta, przede wszystkim wskutek silnego rozwoju przemysłu acetylocelulozy, tak, że po mimo silnie zwiększonej produkcji część kwasu octowego sprowadza się z poza Stanów — z Kanady. Otrzymuje sęi głównie z acetylenu i z alkoholu etylowego.

W r. 1929 wyprodukowano 33 000 st., w r. 1936 88 000 st. w przeliczeniu na kwas 100%-wy.

Natomiast spożycie kwasu octowego wynosiło w r. 1936 — 103 000 st., zaś ok. 15 000 st. musiano sprowadzić.

R o z p u s z c z a l n i k i do różnych celów.

Brak dokładnych danych cyfrowych wskutek wielkiej różnorodności związków. Z grubsza można ocenić ilość wytworzonych rozpuszczalników na 15 000 st. w r. 1935. Warto jedynie zwrócić uwagę na

ilość alkoholu etylowego, otrzymanego syntetycznie z gazów krakowych.

Rocznie produkuje się go ok. 15 000 hl, co odpowiada 4% całkowitej produkcji Stanów Zjednoczonych.

Na zakończenie podkreślić należy szybki rozwój produkcji mas plastycznych, żywic i kauczuku syntetycznego. W r. 1936 wyprodukowano ok. 3 500 st. sztucznych żywic. Nową gałęzią produkcji jest polimeryzacja olejników z gazów krakowych wobec $AlCl_3$.

Na uwagę zasługują żywice otrzymywane przez koncern du Pont de Nemours przez polimeryzację pochodnych kwasu akrylowego. Brak danych odnośnie wielkości produkcji. Rozpoczęta przez Carbide & Carbon Chem. Corp. produkcja „Vinylitów" (polimery winylu) osiągnęła w 1936 r. 2 000 st. Z sztucznymi żywicami wiąże się przemysł syntetycznego kauczuku: neoprenu, thiokolu itd. Ujęcie w statystykę produkcji na razie niedużej jest trudne.

Podane krótkie zestawienie może jedynie w słabym stopniu zobrazować postępy jakie zrobił przemysł amerykański w ostatnich latach. Wytwórczość związków alifatycznych, to mała część przemysłu chemicznego. Obok tego inne gałęzie chemii rozwijają się w równie szybkim tempie, wskazując na powracające lata koniunktury.

A. Udr.

SKRZYNKA ZAPYTAŃ

Odpowiedź.

Na pytanie 5 w Nrze 6 nadesłano nam następującą odpowiedź:

ad *a)* Hagers Handbuch d. pharm. Praxis, fma Schering - Kahlbaum.

Roztwór 10 cz. $AgNO_3$ i 10 etylonodiaminy w 80 cz. wody. Ciecz bezbarwna o alkalicznej reakcji, nie daje osadów ani z NaCl ani z białkiem. Na świetle się rozkłada. Zawarte $AgNO_3$ można oznaczyć przez miareczkowanie z NH_4CNS wobec ałunu żelazowego. Przechowuje się w ciemnych flaszkach. Stosuje się przeciwko rzerzączce w postaci iniekcji do cewki w rozcieńczeniu 1 : 400 do 1 : 500 3 razy dziennie a także w okulistyce.

KOMUNIKATY

Z Okręgu Warszawskiego

W n-rze 7-ym Dziennika Urzędowego M. W. R. i O. P. ukazał się komunikat w sprawie opracowywania podręczników dla szkół zawodowych. W dziale podręczników chemicznych są do opracowania następujące podręczniki:

1. chemia z materiałoznawstwem,
2. fizyka z maszynaznawstwem,
3. technologia z materiałoznawstwem.

* * *

Wszyscy Koledzy członkowie zwyczajni Związku, proszeni są o wzrot starych legitymacji członkowskich celem zamiany na nowe. Stare legitymacje należy odsyłać do Sekretariatu Zarządu Głównego, Warszawa, ul. Krucza 14, m. 1.

* * *

Kandydaci na członków Związku Inżynierów Chemików R. P.:

Broniatowski Henryk, inż., dyr. techn. Pab. Sp. Akc. Przem. Chem., Pabianice, Puławskiego 23.

Dłuski Włodzimierz, inż., W-wa, Nowy Zjazd 3, m. 14.

Dorochowicz Stanisław, inż. zast. kier. f-ki chem. Gazowni W-skiej, W-wa, Dworska 25.

Esse Feliks, inż., pracownik Drogowego Instytutu Badawczego, W-wa, Krasińskiego 18, m. 119.

Krzyżanowski Józef, inż., asystent U. J. P. i P. W., W-wa, Dmochowskiego 4, m. 13.

Rzewuski Mirosław, inż., kier. Miejskiej Pracowni Badania Żywności i Przedmiotów Użytku, Lublin, Krak. Przedm. 14, m. 4.

Sapiński Wacław, inż., Łódź, Mielczarskiego 23.

Sarnowski Henryk, inż. Łuck, Krzyżowa 31 lub W-wa, Dobra 2.

Zajączkowski Adolf, inż., Mennica Państwowa, W-wa, Markowska 18, m. 12.

Z Okręgu Radomsko-Kieleckiego

Kol. Raczyński Stefan zrzekł się prezesury Okręgu z powodu wyjazdu z Pionek; funkcję tę Zarząd powierzył dotychczasowemu wiceprezesowi kol. Chrzanowskiemu Witoldowi, a funkcję wiceprezesa — kol. Łuczakowi Edwardowi.

* * *

Na listę członków wpisano następujących Kolegów:

1. Gartnerówna Janina inż., Kielce, Słowackiego 19.
2. Elżanowski Mieczysław inż., Kielce, Huta „Ludwików" S. A.
3. Janiszewski Zenon inż., Skarżysko Kam. F. A.
4. Kordzik Tadeusz inż., Kielce, Sienkiewicza 37.
5. Koziejowski Kazimierz inż., Kielce, Równa 4.
6. Laskowska Irena inż., Kielce, Równa 12. m. 2.
7. Pietrzyk Czesław inż., Skarżysko Kam. F. A.
8. Piwnicki Zbigniew inż., Włodawa II.
9. Płochowski Tadeusz inż., Kielce, Focha 47.
10. Zaród Feliks inż., Kielce, Pierackiego 2.

* * *

W dniu 16. października br. odbędzie się w Pionkach zebranie naukowo - towarzyskie, na którym wygłoszą referaty: kol. Szmid Jan pt. „Lakierowanie wagonów kolejowych" i kol. Brudzewski Kazimierz pt. „Analiza rozpuszczalników nitrocelulozy". Następnie odbędzie się zebranie towarzyskie w kasynie urzędników P. W. P. Zarząd Okręgu zaprasza wszystkich członków Związku z Rodzinami.

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P. Redaktor odp.: Prof. Dr Tadeusz Kuczyński.

Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204 51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.